



**Susana Maria
Henriques Olhero**

**PROCESSAMENTO DE NITRETO DE ALUMÍNIO
(AIN) EM MEIO AQUOSO**



**Susana Maria
Henriques Olhero**

**Processamento de Nitreto de Alumínio (AlN) em
meio aquoso**

tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Sushil Kumar Mendiratta

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogais

António Rui de Almeida Figueiredo

Professor Associado com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

José Maria da Fonte Ferreira

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro (orientador).

Fernando Jorge Lino Alves

Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

António Tomás da Silva Fonseca

Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro.

Pilar Miranzo

Investigadora Principal no Instituto de Cerámica y Vidrio, Conselho Superior de Investigación Científica de Madrid.

agradecimentos

Ao apresentar este trabalho não posso deixar de agradecer a todos os que contribuíram técnica e profissionalmente para a sua realização. Aqueles que não forem aqui mencionados e que me apoiaram por fazerem parte do meu círculo de amizades e pessoas queridas, serão sempre por mim recordados.

Ao Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira, orientador deste trabalho, agradeço, antes de mais, o incentivo pelo seguimento da vida académica e o acreditar em mim para a realização deste doutoramento, a orientação e discussão do trabalho apresentado, bem como toda a matéria científica que me ensinou ao longo de todos estes anos que trabalhei sob a sua supervisão.

À Prof. Doutora Sasa Novak, não só pelo apoio científico prestado no Instituto Josef Stefan, Eslovénia, mas sobretudo pela amabilidade, fraternidade e amizade com que me recebeu. Irei guardar sempre boas recordações.

Aos Profs. Doutores Mari-Ann Einarsrud e Tor Grande, NTNU, Trondheim, Noruega, pela disponibilidade e consideração com que me receberam, pela orientação e pela partilha de conhecimentos e discussões, sem as quais este trabalho seria mais incompleto.

À Prof. Pilar Miranzo pela disponibilidade e prestabilidade na medição da difusividade térmica de todas as amostras apresentadas neste trabalho, bem como na discussão dos resultados obtidos.

Aos técnicos do Departamento de Eng. Cerâmica e do Vidro pela qualidade do trabalho prestado e sobretudo pelo apoio incondicional.

À FCT e FSE pelo apoio financeiro, no âmbito do III quadro comunitário de apoio, com a referência SFRH/BD/8754/2002.

Aos meus colegas do laboratório, grande parte deles meus Amigos, que partilharam comigo não só ensinamentos, discussões, bons e maus resultados, mas também momentos tristes, outros alegres e de boa disposição, tenho a agradecer TUDO...O que quer que seja que o futuro me reserve, irei sempre recordar estes anos com muitas saudades...

Por último e, embora não me tenham dado apoio científico mas, pelo enriquecimento pessoal, não gostaria de acabar sem deixar escrito um *Obrigado do fundo do coração, à minha família do peito (pais, irmão, cunhada e sobrinho)...* Para eles o abraço de sempre...

palavras-chave

Nitreto de alumínio (AlN), meio aquoso, processamento coloidal, sinterização, condutividade térmica.

resumo

O presente trabalho teve como objectivo principal o estudo das condições experimentais conducentes à viabilização do processamento de pós de AlN em meio aquoso, e à sinterização das peças consolidadas a temperaturas inferiores (1750°C) às normalmente usadas (1900°C). As propriedades finais das amostras processadas em meio aquoso, designadamente a condutividade térmica, deveriam ser comparáveis às das amostras de AlN actualmente processadas em meio orgânico.

Para o efeito, a superfície dos pós de AlN foi protegida contra as reacções de hidrólise usando duas substâncias de natureza hidrofílica: ácido fosfórico e di-hidrogenofosfato de alumínio. A ligação destas espécies químicas à superfície das partículas do AlN e a sua eficácia na protecção da hidrólise foi avaliada por espectroscopia de infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e medição do pH de uma suspensão ao longo do tempo. Ambas as substâncias permitiram evitar as reacções de hidrólise, embora o di-hidrogenofosfato de alumínio, por possuir uma ligação à superfície mais forte, se tenha mostrado mais eficaz, sendo por isso a espécie adoptada para o tratamento do AlN e posterior prossecução do trabalho. Com o pó de AlN assim tratado, foi possível preparar suspensões estabilizadas contendo 50-vol.% de sólidos na presença de ligantes e plastificantes, que permitiram o processamento por várias técnicas coloidais: enchimento por barbotina (*slip casting*), granulação de pós por aspersão-congelamento-liofilização (*freeze granulation*) e preparação de cintas (*tape casting*).

As peças obtidas foram posteriormente sinterizadas a 1750°C, usando como aditivos de sinterização o CaF_2 e o YF_3 . Testaram-se diferentes quantidades e proporções, tendo-se verificado que a mistura 3-wt% YF_3 + 2-wt% CaF_2 era aquela que, de um modo geral, permitia obter os valores de condutividade térmica mais elevados para as amostras preparadas pelas três técnicas de processamento. A microestrutura das amostras e as fases secundárias formadas foram avaliadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) e Difracção de raios-X (DRX). Os valores de condutividade térmica das amostras obtidas pelas diferentes técnicas de processamento e sinterizadas nas mesmas condições foram os seguintes: $115 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para as amostras obtidas por enchimento por barbotina, $140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para as amostras prensadas a partir de grânulos e $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para as cintas. A presença de carbono, resultante da queima incompleta das substâncias orgânicas (ligantes e plastificantes) durante a pré-sinterização, e a distância a percorrer pelas espécies gasosas ricas em oxigénio são os principais factores que controlam a concentração final de oxigénio nas fronteiras de grão e na rede cristalina e, consequentemente, a condutividade térmica.

keywords

Aluminium nitride (AlN), aqueous media, colloidal processing, sintering, thermal conductivity.

abstract

The present work aims at processing AlN in aqueous media and sintering the obtained samples at lower temperatures (1750°C) than those usually used (1900°C), keeping or even improving the final properties, namely thermal conductivity, usually obtained from organic processing.

In order to protect AlN powder against hydrolysis, two hydrophilic substances, phosphoric acid and aluminium di-hydrogenphosphate, were tested. The nature of the bonding of these species to the AlN particles surface and their ability to avoid hydrolysis reactions were evaluated by Fourier Transformed Infrared (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (RMN), and by monitoring the pH of the AlN suspension with time. Although both species allowed controlling hydrolysis reactions, aluminium di-hydrogenphosphate was selected for further progress of the work due to its stronger bonding to the AlN particles surface and consequently, to the higher stability of the as-treated powder in aqueous media. It was possible to prepare stabilised AlN suspensions with 50-vol.% solids loading using AlN treated powder in presence of binders and plasticizers, which allows to process samples by different colloidal shaping techniques: slip casting, freeze powders granulation and tape casting.

The obtained samples were then sintered at 1750°C using CaF_2 and YF_3 as sintering aids. Different amounts and proportions were tested, with the highest thermal conductivity values being generally obtained for the mixture 3-wt% YF_3 + 2-wt% CaF_2 for the samples prepared by the different shaping techniques and sintered under the same conditions. The microstructural features and the secondary phases of the sintered samples were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (DRX). The thermal conductivity of the samples prepared by slip casting, pressing of granules obtained by freeze granulation and tape casting are $115 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. The presence of carbon remaining from the burnout of the organic species (binder and plasticizer) and the diffusion path length that the oxygen rich species have to cross to be released from the grain boundaries were regarded as the main factors determining the final oxygen concentrations at the grain boundaries and crystalline lattice and, therefore, for the thermal conductivity values of the samples.

“...Hoje, como ontem, nada de mais sublime ou legítimo nos resta do que procurar descobrir mais alguma coisa ou mais alguma aventura que lance a nossa grande família numa arrancada de acção mais inteligente e justa, ou que pelo ínfimo exemplo acenda uma ideia e desvele um novo segredo de uma vida mais próxima da felicidade.”

Pedro Ayres Magalhães

Lisboa, 9 de Janeiro de 2005

Índice

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

Lista de Símbolos

Lista de Abreviaturas

Capítulo 1

1	INTRODUÇÃO	2
1.1.	A PROBLEMÁTICA DO PROCESSAMENTO DO ALN EM MEIO AQUOSO	7
1.2.	OBJECTIVOS DO TRABALHO.....	10
1.3.	PROCESSAMENTO COLOIDAL DE CERÂMICOS	11
1.3.1.	Enchimento por barbotina.....	12
1.3.2.	Processamento de cintas / vazamento em folha	13
1.3.3.	Granulação de pós por aspersão-congelamento-liofilização.....	16
1.4.	REOLOGIA DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS.....	19
1.4.1.	Conceitos básicos para a descrição das deformações	20
1.4.2.	Reologia de suspensões cerâmicas.....	21
1.4.2.1.	Comportamentos de fluxo.....	22
1.4.2.2.	Influência da concentração das suspensões	25
1.4.2.3.	Influência da granulometria e da distribuição granulométrica das partículas....	27
1.5.	ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIIS	28
1.5.1.	Desenvolvimento de cargas eléctricas à superfície de partículas imersas num líquido	29
1.5.2.	Origem da dupla camada eléctrica	31
1.5.3.	Potencial zeta	32

1.5.4.	<i>Mecanismos de estabilização</i>	33
1.5.4.1.	Estabilização Estérea	34
1.5.4.2.	Estabilização por depleção	35
1.5.4.3.	Estabilização electroestérea	36
1.6.	SINTERIZAÇÃO	39
1.6.1.	<i>Sinterização no estado sólido</i>	40
1.6.2.	<i>Sinterização por escoamento viscoso</i>	42
1.6.3.	<i>Sinterização em presença de fase líquida</i>	43
1.6.3.1.	Rearranjo	44
1.6.3.2.	Solução-reprecipitação	46
1.6.3.3.	Estágio Final	48
1.6.3.4.	Influência do ângulo de contacto na molhabilidade	49
1.6.3.5.	Crescimento de grão	50
1.6.4.	<i>A sinterização do AlN</i>	52
1.6.4.1.	Sinterização por prensagem a quente (HP) e sinterização por prensagem isostática a quente (HIP)	54
1.6.4.2.	Sinterização na presença de aditivos	55
1.6.4.3.	Condutividade térmica e o efeito do oxigénio	61

Capítulo 2

2	TRATAMENTO SUPERFICIAL DOS PÓS DE ALN	64
2.1.	INTRODUÇÃO	64
2.2.	MÉTODO 1 – TRATAMENTO SUPERFICIAL DO ALN POR ADSORÇÃO FÍSICA	68
2.2.1.	<i>Procedimento Experimental</i>	68
2.2.1.1.	Materiais e reagentes	68
2.2.1.2.	Modificação superficial dos pós de AlN	68
2.2.1.3.	Caracterização da superfície dos pós de AlN após tratamento superficial	69
2.2.2.	<i>Resultados e Discussão</i>	71
2.3.	MÉTODO 2 – TRATAMENTO SUPERFICIAL DO ALN POR LIGAÇÃO TERMOQUÍMICA	81
2.3.1.	<i>Procedimento Experimental</i>	81
2.3.1.1.	Materiais e reagentes	81
2.3.1.2.	Tratamento termoquímico dos pós de AlN	81
2.3.1.3.	Caracterização da superfície dos pós de AlN após tratamento superficial	82
2.3.2.	<i>Resultados e Discussão</i>	83

2.4.	CONCLUSÕES	91
------	------------------	----

Capítulo 3

3	PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES CONCENTRADAS DE ALN EM MEIO AQUOSO	94
3.1.	INTRODUÇÃO	94
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	96
3.2.1.	<i>Preparação de suspensões com AlN tratado por adsorção física com H_3PO_4 e CH_3CO_2H (Método 1)</i>	96
3.2.2.	<i>Preparação de suspensões com AlN tratado termoquimicamente com $Al(H_2PO_4)_3$ (Método 2)</i>	98
3.3.	RESULTADOS.....	100
3.3.1.	<i>Caracterização de suspensões preparadas com o AlN tratado com H_3PO_4 e CH_3CO_2H (Método 1)</i>	100
3.3.1.1.	Efeito da introdução do aditivo de sinterização (CaF_2) nas suspensões	103
3.3.2.	<i>Caracterização de suspensões preparadas com o AlN tratado termoquimicamente com $Al(H_2PO_4)_3$ (Método 2)</i>	107
3.3.2.1.	Efeito da introdução do aditivo de sinterização (YF_3) nas suspensões	112
3.4.	CONCLUSÕES	116

Capítulo 4

4	PROCESSAMENTO DE CORPOS EM VERDE DE ALN POR DIFERENTES TÉCNICAS	120
4.1.	INTRODUÇÃO	120
4.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	121
4.2.1.	<i>Conformação e caracterização dos corpos em verde obtidos por enchimento por barbotina</i>	121
4.2.2.	<i>Conformação e caracterização dos corpos em verde obtidos por prensagem a seco</i>	122
4.2.3.	<i>Conformação e caracterização dos corpos em verde obtidos por processamento de cintas</i>	125
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	126

4.3.1. Caracterização dos corpos em verde obtidos por enchimento por barbotina com o AlN tratado por adsorção física com H_3PO_4 e CH_3CO_2H (Método 1).....	126
4.3.2. Caracterização dos corpos em verde obtidos por enchimento por barbotina com o AlN tratado termoquimicamente com $Al(H_2PO_4)_3$ (Método 2).....	128
4.3.3. Caracterização dos corpos em verde obtidos por prensagem a seco.....	130
4.3.4. Caracterização dos corpos em verde obtidos por processamento de cintas.....	135
4.4. CONCLUSÕES.....	141

Capítulo 5

5 SINTERIZAÇÃO DE CORPOS DE ALN PROCESSADOS EM MEIO AQUOSO 144

5.1. INTRODUÇÃO.....	144
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE ALN PROCESSADOS POR ENCHIMENTO POR BARBOTINA	148
5.2.1. AlN tratado com H_3PO_4 e CH_3CO_2H (Método 1).....	148
5.2.1.1. Procedimento experimental	148
5.2.1.2. Resultados e Discussão	150
5.2.2. AlN tratado termoquimicamente com $Al(H_2PO_4)_3$ (Método 2).....	152
5.2.2.1. Procedimento experimental	153
5.2.2.2. Resultados e Discussão	154
5.2.3. Conclusões.....	165
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE ALN PROCESSADOS POR PRENSAGEM A SECO DE GRÂNULOS OBTIDOS POR ASPERSÃO-CONGELAMENTO-LIOFILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES.....	167
5.3.1. Procedimento experimental.....	167
5.3.1.1. Avaliação dos efeitos da atmosfera de pré-sinterização na composição superficial das partículas de AlN.....	167
5.3.1.2. Sinterização e caracterização das amostras de AlN	168
5.3.2. Resultados e Discussão	169
5.3.2.1. Caracterização da superfície das partículas de AlN após pré-sinterização	169
5.3.2.2. Influência da atmosfera de pré-sinterização nas propriedades finais do AlN..	174
5.3.3. Conclusões.....	185
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE ALN OBTIDOS POR PROCESSAMENTO DE CINTAS. 187	
5.4.1. Procedimento Experimental	187
5.4.2. Resultados e Discussão	188
5.4.3. Conclusões.....	198

Capítulo 6

6	TERMODINÂMICA DA SINTERIZAÇÃO DO ALN TRATADO SUPERFICIALMENTE	202
6.1.	INTRODUÇÃO	202
6.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	203
6.3.	RESULTADOS.....	205
6.3.1.	<i>Caracterização das amostras de AlN sinterizadas.....</i>	<i>208</i>
6.3.2.	<i>Discussão dos resultados</i>	<i>212</i>
6.4.	CONCLUSÕES	219

Capítulo 7

7	CONCLUSÕES GERAIS	222
8	REFERÊNCIAS	230

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1-1	Representação esquemática de um módulo multichip (MCM).....	3
Figura 1-2	Substratos de AlN com aplicações na microelectrónica	6
Figura 1-3	Etapas do processo de fabrico de cintas cerâmicas.	15
Figura 1-4	Exemplificação da produção de grânulos por aspersão-congelamento-liofilização.	17
Figura 1-5	Representação ilustrativa da deformação de um sólido (A) e de um fluido (B).....	20
Figura 1-6	Curvas de consistência típicas de suspensões cerâmicas, onde se representa a tensão de corte em função da velocidade de corte.	23
Figura 1-7	Curvas típicas de viscosidade de suspensões cerâmicas em função da velocidade de corte.....	23
Figura 1-8	Carga superficial de um óxido (SiO_2) quando imerso em solução aquosa a diferentes valores de pH.	29
Figura 1-9	Representação esquemática da dupla camada eléctrica e o potencial associado.	31
Figura 1-10	Ilustração do princípio de funcionamento da electroforese.	32
Figura 1-11	Representação esquemática dos mecanismos de estabilização estérea: (a) polímeros de cadeia longa e (b) copolímero.	35
Figura 1-12	Representação esquemática da estabilização por moléculas poliméricas em solução: (a) estabilização por depleção e (b) floculação por depleção.	35
Figura 1-13	Ilustração do mecanismo de estabilização electroestérea.	36
Figura 1-14	Representação esquemática dos estágios da sinterização em fase líquida envolvendo uma mistura de pós (Morisani, A.L., 2004).....	44
Figura 1-15	Mecanismos de formação e crescimento de colos durante o estágio intermédio: (a) coalescência, (b) dissolução de grãos finos, e (c) difusão no estado sólido (Morisani, A.L., 2004).....	47
Figura 1-16	Representação geométrica das condições de equilíbrio sólido-líquido-vapor para situações de boa e fraca molhabilidade.	49

Figura 1-17	Estrutura da wurtzite vista de diferentes ângulos.	53
--------------------	---	----

Capítulo 2

Figura 2-1	Evolução do pH ao longo do tempo dos pós de AlN em diferentes soluções: NT-AlN em água destilada; 2AF-AlN em solução aquosa contendo 2-wt.% ácido fosfórico; 2AA –AlN em solução aquosa contendo 2-wt.% de ácido acético. (As restantes curvas referem-se ao AlN em soluções de misturas dos dois ácidos nas quantidades mencionadas).	72
Figura 2-2	Concentração de NH_4^+ em função do tempo nas suspensões de pó não tratado (NT), tratado com 2-wt.% de H_3PO_4 (2AF) ou tratado com 2-wt.% de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2AA).	73
Figura 2-3	Espectros de difracção de raios-X do pó original e do pó obtido após hidrólise em diferentes meios: NT- água destilada; 2AA- 2-wt.% de ácido acético e 2AF- 2-wt.% de ácido fosfórico.	74
Figura 2-4	Análise de FT-IR dos pós de AlN tal como recebido (Original) e após tratamento com 2-wt.% H_3PO_4 (2AF).	75
Figura 2-5	Espectros RMN do pó de AlN tal como recebido (original) e tratado com H_3PO_4 (2AF) relativos a: (a) ^{27}Al MAS; e (b) ^{31}P MAS.	77
Figura 2-6	Curvas de electroforese referentes ao pó de AlN tal como recebido (original), tratado em solução aquosa de 0,2-wt.% H_3PO_4 (0.2AF) e tratado em solução aquosa de 0,2-wt.% H_3PO_4 + 0,5-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.2AF+0.5AA).	78
Figura 2-7	Representação esquemática de um possível modelo de adsorção dos fosfatos e das moléculas de ácido acético à superfície do AlN, quando tratado superficialmente pelo Método 1.	80
Figura 2-8	Evolução do pH ao longo do tempo de suspensões aquosas contendo 2-wt.% de sólidos do AlN não tratado (AlN-NT) e tratado com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a várias temperaturas (30, 40, 50, 60, 70 e 80°C).....	84
Figura 2-9	Espectros de difracção de raios-X dos pós de AlN tratados com di-hidrogenofosfato de alumínio a diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60°C).	85
Figura 2-10	Curvas de electroforese dos pós de AlN sem tratamento (AlN-NT) e após tratamento com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70 e 80°C).	86
Figura 2-11	Evolução do pH ao longo do tempo em suspensões aquosas contendo 2-wt.% de pó de AlN sem tratamento (AlN-NT) ou tratado a 60°C (AlN-T-60°C) dispersos em água destilada a pH inicial 9,5.....	87

Figura 2-12	Análise de FT-IR dos pós de AlN sem tratamento (AlN-NT), tratado com H_3PO_4 (2AF), e com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a 60°C (AlN-T- 60°C).	88
Figura 2-13	Espectros ^{31}P MAS RMN do pó de AlN tratado com H_3PO_4 (2AF) e tratado com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a 60°C (AlN-T- 60°C).	89
Figura 2-14	Representação esquemática de um possível modelo de ligação dos fosfatos à superfície das partículas do AlN, quando tratado superficialmente pelo Método 2.	90

Capítulo 3

Figura 3-1	Distribuição de tamanhos de partícula do pó de AlN sem moagem (SM) e após desaglomeração de uma suspensão de AlN com concentração total de sólidos de 50-vol.%, em diferentes etapas: após agitação ultra-sónica (US) e ao fim de 10, 60 e 120 min no moinho de bolas.	100
Figura 3-2	Evolução da distribuição do tamanho de partículas de uma suspensão de AlN com 50-vol.% de sólidos em 2-propanol, ao longo da moagem em moinho planetário ao fim de 2, 6 e 10 h. A distribuição granulométrica referente a 0,2 AF + 0,5 AA – 60 min diz respeito a uma suspensão preparada em meio aquoso após 1 h de desaglomeração em moinho de bolas.	102
Figura 3-3	Curvas de fluxo das suspensões de AlN com 50-vol.% de sólidos na presença de 0,4-wt.% H_3PO_4 + 0,5-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ao fim de 10, 30, 60 e 120 min de desaglomeração no moinho de bolas.	103
Figura 3-4	Curvas de fluxo de suspensões da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 sem moagem prévia. Os tempos indicados referem-se ao tempo total de desaglomeração para a respectiva concentração de sólidos em suspensão.	104
Figura 3-5	Distribuição granulométrica dos pós de CaF_2 ao fim de diferentes tempos de moagem em moinho planetário.	105
Figura 3-6	Curvas de fluxo de suspensões da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 moído previamente em moinho planetário.	106
Figura 3-7	Evolução do potencial zeta do CaF_2 com a adição de quantidades (wt.%) crescentes de dois dispersantes (Dolapix CE 64 e Duramax 3005).	107
Figura 3-8	Curvas de electroforese do CaF_2 na ausência e na presença de 0,6-wt.% de Dolapix CE 64 e 1-wt.% de Duramax 3005.	108

Figura 3-9	Curvas de electroforese do pó de AlN tratado a 60°C com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ na ausência e na presença de 0,6-wt.% de Dolapix CE 64 e 1-wt.% Duramax 3005.	109
Figura 3-10	Curvas de fluxo das suspensões aquosas de AlN contendo 50-vol.% de sólidos na mistura (95-wt.% AlN tratado e 5-wt.% CaF_2) após diferentes tempos de desaglomeração.	110
Figura 3-11	Distribuição de tamanhos de partícula do pó de AlN não tratado (AlN-NT), tratado com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (AlN-T-60°C), e da mistura de 95-wt.% AlN tratado + 5-wt.% CaF_2 após 19 h de desaglomeração em moinho de bolas de uma suspensão contendo 50-vol.% de sólidos (AlN/ CaF_2 – suspensão)... ..	111
Figura 3-12	Distribuição de tamanhos de partícula do YF_3 tal como recebido (YF_3 -SM) e após 48 h de moagem no moinho planetário (YF_3 -48 h).....	113
Figura 3-13	Potencial zeta em função do pH do pó de YF_3 na ausência e na presença de 1-wt.% de Duramax 3005.....	114
Figura 3-14	Potencial zeta em função do pH dos componentes da suspensão (AlN tratado termoquimicamente com di-hidrogenofosfato de alumínio, YF_3 e CaF_2) na presença de 1-wt.% de Duramax 3005.....	115
Figura 3-15	Curvas de fluxo de suspensões aquosas de AlN contendo 50-vol.% de sólidos na ausência de aditivos de sinterização e na presença de 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2	116

Capítulo 4

Figura 4-1	Cadinhos de AlN obtidos por enchimento por barbotina em meio aquoso	127
Figura 4-2	Amostras de AlN em verde obtidas por enchimento por barbotina a partir da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 , usando o AlN termoquimicamente tratado.	128
Figura 4-3	Curvas de fluxo referentes a suspensões de AlN em meio aquoso contendo 40-vol.% de sólidos, dos quais 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na ausência e na presença de diferentes quantidades de ligante e plastificante: 5-wt.% Ligante + 2,5-wt.% P200 (5L-2.5P200); 3-wt.% Ligante + 1,5-wt.% P200 (3L-1.5P200).	131
Figura 4-4	Viscosidade em função do tempo de suspensões de AlN em meio aquoso com 40-vol.% de sólidos, dos quais 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na ausência e na presença de diferentes combinações de ligante e plastificante (3-wt.% ligante + 1,5-wt.% PEG 200 e 5-wt.% ligante + 2,5-wt.% PEG 200).	132

Figura 4-5	Grânulos de AlN obtidos a partir de uma suspensão com 40-vol.% de sólidos com 3-wt.% de ligante e 1,5-wt.% de plastificante PEG 200.	133
Figura 4-6	Grânulos de AlN obtidos a partir de uma suspensão com 40-vol.% de sólidos com 5-wt.% de ligante e 2,5-wt.% de plastificante PEG 200.	133
Figura 4-7	Curvas de fluxo de suspensões de AlN em meio aquoso com 50-vol.% de sólidos na presença de 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ (3Y2Ca) contendo diferentes quantidades de ligante (L) e plastificante: (a) PEG 200 (b) PEG 400.	136
Figura 4-8	Viscosidade em função do tempo para suspensões de AlN em meio aquoso com 50-vol.% de sólidos totais na presença de 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ (3Y2Ca) e diferentes combinações de ligante (L) e plastificantes: (a) PEG 200 e (b) PEG 400.	138
Figura 4-9	Fitas de AlN obtidas a partir de uma suspensão com 50-vol.% de sólidos com 10-wt.% de ligante e 5-wt.% de plastificante PEG 200.	139
Figura 4-10	Microestruturas das cintas de AlN em verde preparadas a partir de suspensões aquosas contendo 50-vol.% de sólidos na presença de 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ (3Y2Ca) e diferentes combinações de ligante e plastificante: 8-wt.% ligante + 4-wt.% PEG 200; 10-wt.% ligante + 5-wt.% PEG 400; 15-wt.% ligante + 7,5-wt.% PEG 200.	140

Capítulo 5

Figura 5-1	Superfície de fractura de amostras de AlN sinterizadas, contendo: (a) 95 AlN + 5 CaF ₂ (wt.%), sinterizada a 1750°C/2h; (b) 95 AlN + 5 CaF ₂ (wt.%), sinterizada a 1750°C/4h; (c) sem aditivos, sinterizada a 1750°C/4h.	151
Figura 5-2	Diagrama de fases do composto binário CaF ₂ -YF ₃	157
Figura 5-3	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por enchimento por barbotina, na presença de diferentes quantidades e razões ponderais de aditivos: 0Y5Ca-5-wt.% CaF ₂ ; 3Y0Ca-3-wt.% YF ₃ ; 2Y1Ca-2-wt.% YF ₃ +1-wt.% CaF ₂ ; 3Y2Ca -3-wt.% YF ₃ +2-wt.% CaF ₂ ; 4Y2Ca -4-wt.% YF ₃ +2-wt.% CaF ₂ ; 4Y3Ca-4-wt.% YF ₃ +3-wt.% CaF ₂	158
Figura 5-4	Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão com respectivas análises elementares por EDS das diferentes composições (ver Tabela 4-1, Capítulo 4, Secção 4.2.1).	162
Figura 5-5	Difracção de raios-X das diferentes composições sinterizadas a 1750°C/2h.	164

Figura 5-6	ATD/TG de uma amostra de grânulos de AlN contendo 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ na presença de 5-wt.% Ligante e 2,5-wt.% PEG 200, em duas atmosferas diferentes, ar e N ₂	169
Figura 5-7	Superfícies de fractura de amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 pré-sinterizadas em atmosfera de ar (ar) e atmosfera de azoto (N ₂).	171
Figura 5-8	Difracção de raios-X das amostras de 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C/2h, com pré-sinterização em diferentes atmosferas (ar, N ₂).	177
Figura 5-9	Microestruturas de superfícies de fractura das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em atmosferas diferentes (ar, N ₂).	179
Figura 5-10	Microestruturas de superfícies de fractura das amostras 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré – sinterização em atmosferas diferentes (ar, N ₂)	180
Figura 5-11	Imagens obtidas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em atmosfera de ar.	182
Figura 5-12	Imagens obtidas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em N ₂	183
Figura 5-13	Microestrutura de uma amostra de AlN na presença de 4-wt.% YF ₃ + 3-wt.% CaF ₂ contendo 10-wt.% ligante + 5-wt.% PEG 200, sinterizada a 1750°C/2h.	190
Figura 5-14	Imagens obtidas com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por sobreposição de 2 discos cilíndricos cortados das cintas de tape casting, contendo 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ e diferentes quantidades totais de ligante+plastificante PEG 400.	191
Figura 5-15	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por processamento de cintas (1 cilindro), contendo 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ e diferentes quantidades totais de ligante e plastificante PEG 400.	192
Figura 5-16	Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por processamento de cintas, contendo 3-wt.% YF ₃ + 2-wt.% CaF ₂ e diferentes quantidades totais de ligante e plastificante PEG 200.	193
Figura 5-17	Imagens de TEM das amostras 3Y2Ca/8L-4P200, 3Y2Ca/10L-5P200, 3Y2Ca/15L-7.5P200, sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em N ₂	195

Figura 5-18	Difracção de raios-X das amostras obtidas por processamento de cintas contendo 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na presença de diferentes teores de ligante (L) e de plastificante (P200).....	196
Figura 5-19	Difracção de raios-X das amostras obtidas por processamento de cintas contendo 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na presença de diferentes teores de ligante (L) e de plastificante (P400).....	197

Capítulo 6

Figura 6-1	Curvas termogravimétricas das amostras de AlN na presença da camada protectora (AlN-T) e com diferentes quantidades de aditivos de sinterização e de processamento (ver composições na Tabela 6-1) obtidas a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.	205
Figura 6-2	Curvas termogravimétricas das amostras de AlN na presença da camada protectora (AlN-T) com diferentes quantidades de aditivos de sinterização e de processamento (ver composições na Tabela 6-1) obtidas a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.	206
Figura 6-3	Microestruturas obtidas por SEM com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN na presença de diferentes quantidades de aditivos de sinterização (YF_3 e CaF_2), e de aditivos de processamento e sinterizadas em camas de pó de diferentes naturezas (80-wt.% AlN + 20-wt.% BN; 100-wt.% AlN) (ver composição das amostras e respectivos códigos na Tabela 6-1).	210
Figura 6-4	Difracção de raios-X das amostras AlN-T-L-3Y2Ca, AlN-T-2L-3Y2Ca e AlN-T-L-4Y2Ca, sinterizadas a 1750°C/2h em camas de pó com diferentes composições: (a)100 AlN; (b) 80AlN/20BN.	211
Figura 6-5	(a) Fases condensadas minoritárias ($a=1$, AlN ausente) e (b) espécies voláteis presentes entre 1200 e 1800°C para as amostras de AlN na ausência da camada protectora à base de fosfatos.	213

Índice de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1-1	Propriedades dos materiais cerâmicos mais usados como substratos na microelectrónica: AlN, BeO e Al ₂ O ₃ (Slack, G.A., 1973; Witek, S.R., 1989; Sheppard, L.-M., 1990; Hundere, A.M., 1995; Tanger, I.-L., 2003; Molisani, A.L., 2004).	5
Tabela 1-2	Densidade e condutividade térmica de materiais cerâmicos à base de AlN sinterizados com diferentes aditivos em fornos de grafite a temperaturas acima de 1800°C.	57

Capítulo 4

Tabela 4-1	Códigos e respectivas composições das amostras de AlN preparadas por enchimento por barbotina em meio aquoso.	122
Tabela 4-2	Códigos e respectivas composições das amostras preparadas por prensagem de grânulos.	124
Tabela 4-3	Códigos e respectivas composições das amostras de AlN preparadas por processamento de cintas.	126
Tabela 4-4	Densidades em verde dos corpos obtidos a partir de uma suspensão de pós de AlN tratados (0,4H ₃ PO ₄ + 0,5CH ₃ CO ₂ H) concentrada a 50-vol.%, ao fim de diferentes tempos de moagem (10, 30, 60 e 120 min.).....	127
Tabela 4-5	Densidades em verde das amostras de AlN na presença de diferentes quantidades de aditivos de sinterização (ver também Tabela 4-1), obtidas por enchimento por barbotina usando o AlN tratado termoquimicamente com Al(H ₂ PO ₄) ₃	129
Tabela 4-6	Densidade em verde dos corpos prensados a seco a partir de grânulos, contendo diferentes quantidades de aditivos de sinterização na presença de 3-wt.% de ligante e 1,5-wt.% de plastificante (ver composições na Tabela 4-2).	134

Capítulo 5

Tabela 5-1	Densidades das amostras de AlN, após sinterização, processadas por enchimento por barbotina usando o AlN tratado com H_3PO_4 e CH_3CO_2H	150
Tabela 5-2	Propriedades finais das amostras de AlN processadas por enchimento por barbotina, sinterizadas a 1750°C/2h com diferentes quantidades de aditivos de sinterização.	155
Tabela 5-3	Composição superficial medida por XPS, do pó de AlN tal como recebido (AlN), após tratamento termoquímico (AlN-T), e das várias amostras pré-sinterizadas em atmosferas de ar e de azoto (3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200).	172
Tabela 5-4	Densidade e condutividade térmica das amostras obtidas por prensagem de grânulos, pré-sinterizadas em atmosferas diferentes.	175
Tabela 5-5	Propriedades mecânicas das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200, sinterizadas a 1750°C durante 2 h após pré-sinterização em N_2	185
Tabela 5-6	Propriedades finais (densidade, condutividade térmica e dureza) das amostras obtidas por processamento de cintas.	188

Capítulo 6

Tabela 6-1	Composição das amostras e respectivos códigos de identificação.	204
Tabela 6-2	Percentagens de perda de peso das diferentes formulações estudadas, em vários intervalos de temperatura, a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.	207
Tabela 6-3	Valores de densidade e de condutividade térmica de amostras sinterizadas em camas de pó com diferentes composições.	208

Lista de símbolos

A_s: Área superficial específica

a: Absorvância

b: Espessura total do trajecto da luz

C: Concentração das espécies em solução

C₀: Solubilidade do sólido no líquido

C_p: Capacidade calorífica

D_L: Coeficiente de difusão no líquido

D₅₀: Tamanho máximo das partículas correspondente a 50-vol.% do material em análise.

d_p: Diâmetro de partícula

dp/dt: Taxa de densificação

dG/dt: Taxa de crescimento de grão

F: Potencial termodinâmico de curvatura do contorno de grão

G: Módulo de rigidez

h: Altura

HV: Dureza de Vickers

K: Condutividade térmica

k: Constante de Boltzman

K_b: Constante de equilíbrio

K₁, K₂, K₃: Constantes de dissociação

M_b: Mobilidade do contorno de grão

N_v: Número de poros por unidade de volume

P: Pressão capilar

Q: Tamanho de grão

Q₀: Tamanho de grão no tempo t_0

r_p: Raio do poro cilíndrico

r_s: Raio da partícula

R: Constante dos gases perfeitos

S_v: Área de contorno por unidade de volume

t: Tempo de sinterização

T: Temperatura absoluta

V: Taxa de movimentação do contorno de grão

V₀: Volume molar de material dissolvido

V_{elect}: Forças de interacção electrostáticas

V_{est}: Forças de repulsão de natureza estérea

V_{estrut}: Forças resultantes de espécies não adsorvidas em solução

V_t: Potencial de interacção total entre as partículas

V_{vdw}: Forças atractivas de Van-der-Walls

w: Coeficiente de Einstein

W: Espessura do filme de líquido

α: Deformação distorcional

δ: Espessura da camada absorvida

ε: Absortividade molar

Φ: Diâmetro

φ: Fracção volumétrica das partículas

φ_{efec}: Fracção efectiva de sólidos

φ_{max}: Concentração máxima de sólidos

γ_{LV} : Energia superficial líquido – vapor

γ_{SL} : Energia superficial sólido – líquido

γ_{SV} : Energia superficial sólido – vapor

$\dot{\gamma}$: Velocidade de corte

η : Viscosidade

η_0 : Viscosidade do meio suspensor

η_L : Viscosidade do líquido

η_r : Viscosidade relativa

η_s : Viscosidade da suspensão

φ : Ângulo de deformação

σ : Densidade do material

θ : Ângulo de molhabilidade de um sólido por um líquido

ξ , B_1 e B_2 : Constantes geométricas

Ω : Volume atômico

τ : Tensão de corte

υ : Difusividade térmica

ζ : Potencial Zeta

ΔG : Energia livre de Gibbs

ΔG° : Energia livre de formação

$\Delta L/L_0$: Taxa de retracção linear

$\Delta V/V_0$: Taxa de retracção volumétrica

Δx : Deslocamento

Lista de Abreviaturas

AA: Pó de AlN tratado com ácido acético

AF: Pó de AlN tratado com ácido fosfórico

CEMUP: Centro de Materiais da Universidade do Porto

DLVO: Teoria desenvolvida por Djaguin, Landau, Verwey e Overbeek

DRX: Difracção de Raios-X

DT: Densidade teórica

DTA: Análise térmica diferencial (“Differential thermal analysis”)

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia (“Electron Dispersive Spectroscopy”)

FT-IR: Infravermelho com Transformadas de Fourier (“Fourier Transformed Infrared Spectroscopy”)

HIC: Circuitos híbridos integrados, (“hybrid integrate circuits”)

HIP: Prensagem isostática a quente (“Hot Isostatic Pressing”)

HP: Prensagem a quente (“Hot Pressing”)

IEP: Ponto isoeléctrico

MAS: Rotação do Ângulo Mágico (“Magic angle spinning”)

MCM: Módulos multichip, (“multichip module”)

MCM-C: Módulos multichip co-sinterizados, (“multichip module co-fired”)

MCM-D: Módulos multichip depositados, (“multichip module deposited”)

MCM-L: Módulos multichip laminados, (“multichip module-laminated”)

MP: Moinho planetário

NT: Pó de AlN não tratado superficialmente

PEG: Polietilenoglicol

PWB: Placa de circuito impresso

PZC: Ponto de carga zero

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

SEM: Microscopia Eelectrónica de Varrimento (“Scanning Electron Microscopy”)

TEM: Microscopia Electrónica de Transmissão (“Transmission Electron Microscopy”)

TG: Termogravimetria

US: Agitação ultra-sónica

UV: Ultra-violeta

XPS: Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (“X-ray photo-electron spectroscopy”)

YAG: yttrium-aluminium garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

YAP: yttrium-aluminium perovskite, YAlO_3

YAM: yttrium-aluminium monoclinic, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

A evolução acelerada da indústria electrónica, e o seu enorme impacto na vida económica e social da população, tem sido o resultado de um esforço de inovação visando a substituição de materiais caros ou com fraco desempenho, por outros de mais baixo custo e que satisfaçam melhor as necessidades actuais. A força motriz universal que comanda a evolução da microelectrónica rege-se pelos seguintes atributos principais: rápido, pequeno e barato. A estes devem ser acrescentados outros, tais como: materiais leves (portáteis), com baixo consumo energético, melhor compatibilidade ambiental e maior número de funcionalidades (Tong H.-M., 1995). O desenvolvimento de circuitos integrados, comumente denominados por *chips*, permitiu a elaboração de circuitos complexos e de menores dimensões que são constituídos por milhares de transístores, díodos, resistências e condensadores. A sua integração gerou impactos enormes nos meios científicos e industriais (Streetman, B.G., 1990; Tong H.-M., 1995). Estes desenvolvimentos tornaram possível a elaboração de circuitos sofisticados em miniatura com vista a serem utilizados em veículos espaciais, computadores de alta performance e outras aplicações onde uma grande quantidade de dispositivos electrónicos convencionais seria inviável (Streetman, B.G., 1995).

Os produtos principais da tecnologia de circuitos integrados podem ser divididos em: Circuitos Integrados Híbridos, “hybrid integrate circuits” (HIC) e Módulos Multichip, “multichip module” (MCM). Os HIC são usados em aplicações militares e em comunicações espaciais, computadores, equipamento industrial, equipamento eléctrico, indústria automóvel, automação de escritórios, electrodomésticos, etc. Os MCM são uma espécie de componentes com características dimensionais à micro-escala, formados por multicamadas interligadas com uma elevada densidade de circuitos eléctricos impressos em substratos. Estes micro-componentes eléctricos desempenham um papel muito importante na redução do tamanho dos aparelhos eléctricos e dos equipamentos onde são integrados. A Figura 1-1 mostra um esquema da estrutura de um circuito integrado MCM. A par dos novos desenvolvimentos tecnológicos e das necessidades do mercado, novos

requisitos para uma integração cada vez mais elevada de circuitos, com multifunções, elevadas velocidades de transmissão do sinal e boa reprodutibilidade têm sido as novas tendências da indústria electrónica, as quais requerem substratos cerâmicos com propriedades excelentes.

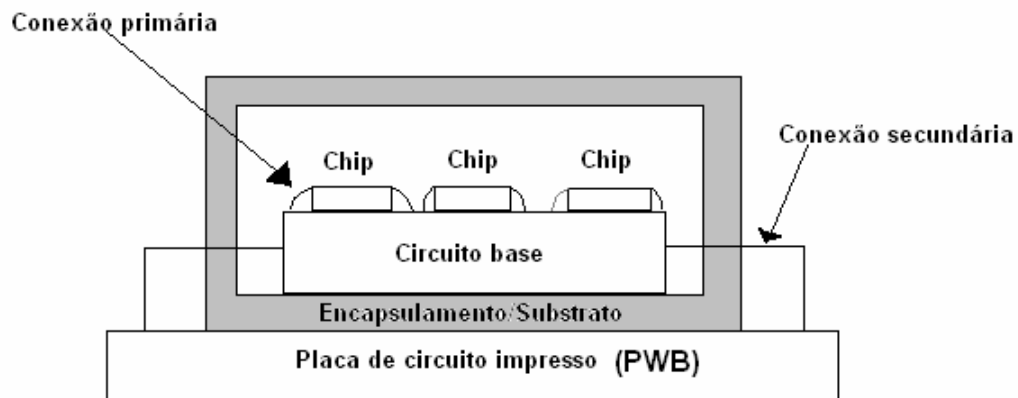


Figura 1-1 Representação esquemática de um módulo multichip (MCM).

Dependendo das funções a que são destinados, os MCM podem ser divididos em três categorias: MCM-L (laminados); MCM-C (*co-sinterizados*) e MCM-D (depositados). Os MCM-C são produzidos com MCMs usando a tecnologia de filmes-espessos geralmente associada ao fabrico de circuitos híbridos em substratos cerâmicos ou vitro-cerâmicos, e encapsuladores cerâmicos de multicamadas. Os materiais dos substratos usados neste tipo de módulos multichip são cerâmicos incluindo alumina e materiais vitro-cerâmicos. Os MCM-L baseiam-se no uso de circuitos orgânicos impressos laminados tal como o "*chip-bearing substrate*". Os materiais mais comuns no uso de MCM-L são resinas epoxídicas, polímidas, éster de cianato, entre outros materiais poliméricos. Os MCM-D representam a tecnologia MCM em que as linhas de sinal são criadas pela deposição de filmes finos/espessos metálicos em materiais dielétricos, em estrutura multicamada. Neste tipo de multichip existe uma variedade de substratos que podem ser utilizados: (a) como isolantes pode usar-se a alumina, AlN, BeO, diamante, BN, mulite, SiC, e vitro-cerâmicos; (b) como condutores podem ser usados o cobre, cobre-tungsténio, cobre-molibdénio; e (c) como semi-condutores o Si e SiC (Tong H.-M., 1995).

A última etapa do processo de fabrico de um circuito integrado é o seu encapsulamento com o objectivo de criar um ambiente hermético, protecção física, conexão electrónica e condução térmica. Os materiais usados neste tipo de aplicações são escolhidos de acordo com o tipo de função e o custo envolvido na sua produção. Por este motivo, os materiais mais usados no encapsulamento são os materiais poliméricos devido ao seu baixo custo de produção (Knudsen, A.K., 1995). No entanto, a baixa condutividade térmica deste tipo de materiais limita a sua utilização no encapsulamento de circuitos integrados de alta eficiência que dissipam elevada quantidade de calor durante a operação (Frauson, P., 1993). Os materiais cerâmicos surgiram assim como candidatos naturais para ultrapassar estas dificuldades. Os materiais cerâmicos mais utilizados como substratos na indústria electrónica são a alumina (Al_2O_3), a berília (BeO) e o nitreto de alumínio (AlN). A Tabela 1-1 apresenta de uma forma resumida as propriedades destes três materiais.

A alumina apesar de apresentar boas propriedades mecânicas e eléctricas e um baixo custo de produção, possui valores de condutividade térmica muito baixos e um coeficiente de expansão térmica superior ao do silício, limitando o seu uso a determinadas aplicações. Pelo contrário, a elevada condutividade térmica do BeO torna este material muito usado no encapsulamento de dispositivos de elevada frequência. No entanto, o seu elevado coeficiente de expansão térmica, o grau de toxicidade e o alto custo de produção têm levado à procura de materiais alternativos que possuam condutividades térmicas comparáveis. O AlN tem atraído a atenção quer de industriais quer de investigadores, devido ao conjunto de propriedades que o caracteriza, entre elas: elevada condutividade térmica, baixa constante dieléctrica, elevada resistência eléctrica, baixa densidade e um coeficiente de expansão térmico próximo do silício, como se comprova pelos valores apresentados na Tabela 1-1 (Sheppard, L.-M., 1990; Iwase, N., 1994; Prohaska, G.W., 1990; Greil P., 1994).

Tabela 1-1 Propriedades dos materiais cerâmicos mais usados como substratos na microelectrónica: AlN, BeO e Al₂O₃ (Slack, G.A., 1973; Witek, S.R., 1989; Sheppard, L.-M., 1990; Hundere, A.M., 1995, Tanger, I-L, 2003, Molisani, A.L., 2004).

<i>Propriedade¹</i>	<i>AlN</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>BeO</i>
Densidade (g/cm³)	3,26	3,98	2,90
Resistividade (Ω.cm)	10 ¹¹ -10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Constante dieléctrica, 1 MHz	8,6-9,0	9,4	7,0
Coeficiente de expansão térmica (K⁻¹)	4-6*10 ⁻⁶	7,2*10 ⁻⁶	8,0*10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W m⁻¹ K⁻¹)	<260	20	260
Condutividade térmica de um cristal único (W m⁻¹ K⁻¹)	320	-----	370
Dureza de Vickers (GPa)	12	23-27	12
Modulo elástico (Módulo de Young) (GPa)	300- 320	375	345
Resistência à flexão (MPa)	340-490	304-314	245
Tenacidade à fractura (MPa.m^{1/2})	<4,0	4-5	3,68

A combinação da elevada condutividade térmica, da elevada resistividade eléctrica com um baixo coeficiente de expansão térmica, torna o AlN o material mais interessante para aplicações na indústria electrónica, quer como substratos em circuitos integrados, quer como material de encapsulamento. A Figura 1-2 apresenta alguns exemplos destas aplicações.

¹ Além das referências mencionadas foram retirados alguns valores dos seguintes sites:
<http://www accuratus.com/materials.html>
<http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/ftmain.htm>
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=263>

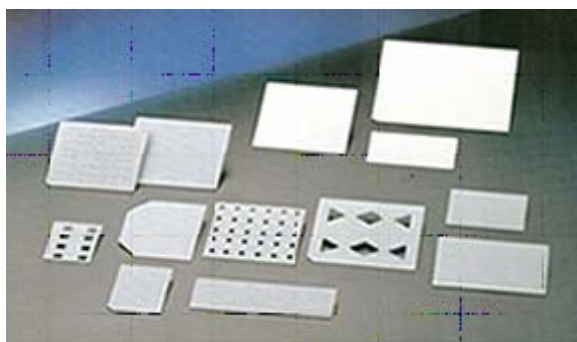


Figura 1-2 Substratos de AlN com aplicações na microelectrónica²

No entanto, o conjunto interessante de propriedades que o AlN apresenta permite a sua utilização noutros campos para além da indústria electrónica, tais como: (1) cadinhos para fundição de alumínio, cobre, lítio, urânio, algumas ligas ferrosas, superligas e sais fundidos à base de cloro (NaCl e KCl); (2) ferramentas de corte; (3) velas de ignição para automóveis; (4) reforço para materiais poliméricos e vítreos; e (5) reforço para compósitos à base de alumínio e de carboneto de silício (Molisani, A.L., 2004).

De entre todas as propriedades do AlN, a condutividade térmica é porventura a mais relevante. Isso explica porque os maiores esforços por parte da comunidade científica tenham vindo a ser concentrados na melhoria da condutividade térmica deste material com o objectivo de melhorar o seu desempenho como substrato na indústria electrónica (Kurokawa, Y., Lee, R-R, 1991; 1988; Greil P., 1994; Jackson T., 1997; Raether F., 2001; Yu Y-D, 2002).

No entanto, a reactividade dos pós de AlN com a humidade atmosférica ou com água no estado líquido coloca alguns problemas inerentes ao armazenamento dos pós e

² Imagem retirada do site Maruwa, Co, Lda. (<http://www.maruwa-g.com/e/>)

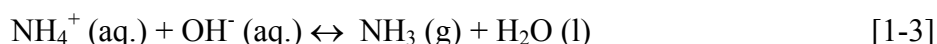
particularmente em relação ao seu processamento em meio aquoso. Os produtos das reacções de hidrólise deterioram as suas propriedades e, consequentemente, a qualidade do produto final. Por este motivo, os substratos de AlN existentes no mercado são tradicionalmente processados pela técnica de produção de cintas usando como solvente um meio orgânico (Streicher, E., 1990^a; Chartier, T., 1992). Por outro lado, devido às ligações covalentes do material, as temperaturas de sinterização necessárias para obter densificação completa ultrapassam os 1800°C. Estas condições exigem equipamentos e cuidados especiais na obtenção destes substratos, aumentando consideravelmente o seu custo de produção.

Por todos os motivos expostos anteriormente, os esforços de investigação mais recentes têm sido direccionados para o uso de meios aquosos no processamento destes materiais, bem como no abaixamento da temperatura de sinterização, reduzindo assim problemas ambientais, de saúde pública e económicos. De seguida, apresenta-se de uma forma mais detalhada a problemática do processamento do AlN em meio aquoso, bem como os trabalhos elaborados por outros autores no sentido de evitar a reacção deste material com a água, com vista a melhorar a sua performance.

1.1. A problemática do processamento do AlN em meio aquoso

O processamento coloidal de materiais cerâmicos é de primordial importância para o fabrico de formas complexas, para melhorar a fiabilidade dos corpos e reduzir os custos de produção (Lewis, J., 2000). No caso particular do AlN, o seu processamento em meio aquoso é problemático devido à facilidade com que este composto hidrolisa em contacto com a água líquida ou na forma de vapor. Durante a reacção de hidrólise à superfície das partículas de AlN, forma-se inicialmente uma camada amorfa de AlOOH, a qual se transforma em baierite, Al(OH)₃, acompanhada da libertação de amónia, de acordo com as

seguintes reacções [1-1], [1-2] e [1-3] (Reetz, T., 1992; Kosmac, T., 1997; Fukumoto, S., 2000):



Os iões hidróxido (OH^-) resultantes da reacção tendem a fazer aumentar o pH da suspensão. A velocidade a que se dá este aumento está dependente de vários factores tais como, concentração de sólidos, temperatura e pH inicial da suspensão. A valores de pH muito ácidos (< 3), o sistema AlN/solução aquosa necessita de um tempo de incubação para que a reacção de hidrólise ocorra, enquanto que a valores de pH acima de 7 se verifica o oposto, ou seja, a reacção de hidrólise inicia-se e prossegue muito rapidamente (Kosmac, T., 1997; Reetz, T., 1992; Shan, H.B., 1999; Krnel, K., 2000; Fukumoto, S., 2000). A reacção de hidrólise dá origem a uma formação contínua de amónia que aumenta o pH da suspensão e consequentemente provoca a floculação das partículas. Finalmente, a gelificação de Al(OH)_3 dá origem a uma estrutura rígida (Kosmak, T., 1997).

No intuito de ultrapassar esta dificuldade, têm sido realizadas diversas tentativas para modificar quimicamente a superfície das partículas, frequentemente através de tratamentos hidrófobos (Groat, E.A. 1994; Groat, E.A., 1994; Shan, H. B., 1999; Koh, Y-H., 2000; Krnel, K., 2000; Shimizu Y., 2000). Estes tratamentos consistem em proteger a superfície das partículas de AlN, revestindo-as com moléculas orgânicas de cadeias longas, tais como ácidos carboxílicos de carácter intrinsecamente hidrófobo. Em alternativa, o revestimento da superfície das partículas através da adsorção química de aniões de espécies ácidas, tais como o ácido fosfórico, H_3PO_4 , ou o ácido silícico, Si(OH)_4 , tem sido apontada como um meio eficaz de protecção do AlN contra a hidrólise, estendendo-se a sua eficácia por períodos bastante longos (Kosmac, T., 1999; Kukumoto, S., 2000). No entanto, os mecanismos de adsorção, o tipo de ligações superficiais e a caracterização da camada protectora ainda se encontram por averiguar. No Capítulo 2 (Secção 2.1) serão abordados

com mais detalhe os contributos destes e de outros autores para uma melhor compreensão destes fenómenos. Por outro lado, a preparação de suspensões aquosas de AlN estabilizadas e com concentrações de sólidos relativamente elevadas, necessárias para o processamento coloidal, requer que, a par do controle das reacções de hidrólise, as dificuldades inerentes à dispersão de partículas tratadas/revestidas com agentes hidrófobos sejam também ultrapassadas.

A obtenção de suspensões com concentrações elevadas de sólidos e viscosidade baixa é essencial ao processamento coloidal de componentes cerâmicos (Ferreira, J.M.F., 1992; Lewis, J., 2000). Estas propriedades são fortemente determinadas pelas forças entre as partículas, as quais podem ser manipuladas através da alteração da sua carga eléctrica superficial por variação do pH do meio, ou através da adsorção à superfície das partículas de espécies carregadas de forma a fomentar a repulsão entre elas, ou ainda através da adsorção de espécies não carregadas que exerçam um efeito estérico.

Apesar de os estudos anteriores abordarem o controlo das reacções de hidrólise dos pós de AlN, não se conhecem muitos trabalhos visando a obtenção de corpos cerâmicos à base de AlN a partir de suspensões em meio aquoso, apesar do vasto conhecimento que existe sobre o processamento coloidal de pós cerâmicos. É pois de esperar que a resolução destas dificuldades inerentes ao actual estado da arte venham a ter um impacto muito significativo quer ao nível científico quer ao nível tecnológico. Por um lado, permitirá substituir os solventes orgânicos, normalmente usados no processamento coloidal do AlN, que sendo inflamáveis e voláteis, colocam problemas de segurança no trabalho e obrigam ao controle ambiental das suas emissões. Por outro lado, a resolução das dificuldades acima referidas facilitará a manipulação do AlN através das mais variadas técnicas de processamento como o enchimento por barbotina, a produção de cintas, ou a granulação de pós através da divisão da suspensão em pequenas gotículas no interior de uma câmara de secagem (atomização - *spray drying*) ou contra azoto líquido, que provoca o seu congelamento rápido (*freeze granulation*), com vista à obtenção de pós para a prensagem a seco. Isso tornará estas operações de processamento menos dispendiosas e mais salubres.

1.2. Objectivos do Trabalho

Para este trabalho foram estabelecidos objectivos ambiciosos. O objectivo principal é o estudo das condições que viabilizem o processamento do AlN em meio aquoso e que permitam a preparação de substratos à base de nitreto de alumínio (AlN) através do processamento de cintas, com vista à sua utilização no encapsulamento de circuitos electrónicos, apresentando custos de produção mais baixos comparativamente àqueles que são actualmente produzidos a partir de meios orgânicos. Um outro objectivo correlacionado com o primeiro é o estudo das condições de sinterização dos corpos a temperaturas inferiores àquelas que são normalmente praticadas na sinterização deste material ($> 1850^{\circ}\text{C}$), obtendo propriedades finais comparáveis ou mesmo superiores.

A concretização destes objectivos implica um estudo detalhado das várias etapas do processo, sendo que a primeira consiste no tratamento superficial do nitreto de alumínio, de modo a evitar as reacções de hidrólise, tornando os pós mais estáveis e de mais fácil armazenamento. O passo seguinte consiste na preparação de suspensões concentradas em meio aquoso dos pós de AlN tratados previamente, tendo em vista o seu processamento por diferentes técnicas de processamento coloidal, tais como, o enchimento por barbotina (*slip casting*), a produção de grânulos pela técnica de granulação por aspersão-congelamento-liofilização (*freeze granulation*) e o processamento de cintas (*tape casting*). A etapa final tem como objectivo estudar a sinterização dos corpos obtidos manipulando algumas variáveis tais como natureza e quantidades de aditivos de sinterização, natureza da cama de pó, atmosfera, entre outras, mantendo a temperatura final de sinterização, de modo a obter corpos de AlN com condutividades térmicas tão elevadas quanto possível.

1.3. Processamento coloidal de cerâmicos

A conformação é uma fase intermédia do processo de fabrico de materiais que tem como objectivo transformar o pó cerâmico em objectos com uma determinada forma. A qualidade do produto final está intrinsecamente relacionada com o seu processamento, ou seja, as heterogeneidades introduzidas nesta fase são reproduzidas na peça final. Os métodos de consolidação de pós por via húmida (processamento coloidal) têm como princípio base a obtenção de uma suspensão coloidal, isto é, uma dispersão de partículas de pequenas dimensões (1-1000 nm) num líquido, que pode ser a água ou um meio orgânico. Devido ao tamanho reduzido das partículas dispersas, as forças gravitacionais são desprezadas e as interacções entre as partículas são dominadas por forças de curto alcance, tais como, forças de atracção de Van-der-Walls e forças que derivam da presença de cargas eléctricas superficiais, ou forças repulsivas de natureza estérea derivadas da adsorção de espécies poliméricas à superfície das partículas. Comparando com os métodos tradicionais de prensagem a seco de pós, os métodos de processamento que usam suspensões coloidais permitem controlar e manipular as forças entre partículas num meio líquido e melhorar a sua homogeneidade no empacotamento dos corpos em verde (Lange, F.F., 1989; Lewis, A. J., 2000). Por outro lado, permitem a desaglomeração de partículas usando tratamentos simples como moagem, ultra sons, ou mesmo a remoção de impurezas por filtração ou sedimentação. Consequentemente, é possível obter uma suspensão com partículas uniformemente distribuídas, os defeitos estruturais são diminuídos, e a sinterabilidade dos pós e as propriedades finais do material são melhoradas. Além do aperfeiçoamento da homogeneidade do compacto, as técnicas de processamento coloidal permitem ainda a obtenção de peças de geometria mais complexa, facto difícil de conseguir com os métodos de prensagem de pós, devido a limitações relativas à complexidade da forma dos moldes.

As suspensões coloidais têm vindo a ser usadas, cada vez mais frequentemente, na produção de corpos cerâmicos em verde. Actualmente, existe uma enorme variedade de técnicas de conformação por via coloidal, entre outras, enchimento por barbotina (*slip casting*) (Seidel, J., 1997; Ferreira, J.M.F, 1992; Bergstrom, L., 1995; Camerrucci, M.A.,

1998), moldagem por injeção (Novich, B.E., 1992; Ferreira, J.M.F., 1998; Trunec, M., 2002; Santacruz, I., 2003; Moballeggh, L., 2005), gel casting (Omatete, O., 1991; Olhero, S.M., 2000, Olhero, S.M., 2001) e processamento de cintas (*tape casting*) (Mistler, R.E., 1990; Mistler, R.E., 1998; Sen Mei, 2001). Embora os métodos existentes possuam diferenças entre si, todos eles requerem uma suspensão bem dispersa, com elevadas concentrações de sólidos e baixas viscosidades. De seguida, faz-se uma revisão mais detalhada dos princípios em que se baseiam as técnicas de consolidação utilizadas ao longo deste trabalho, nomeadamente, o enchimento por barbotina, a granulação de pós por aspersão-congelamento-liofilização e o processamento de cintas. O processamento de cintas será usado para atingir o objectivo final do trabalho, isto é, a obtenção de substratos cerâmicos de AlN em meio aquoso, enquanto que as outras duas técnicas mencionadas serão usadas previamente a esta, para ajustar as variáveis de processamento tais como, tamanhos e distribuição de tamanhos de partícula, tipo e concentração dos dispersantes, concentração de sólidos, tipo e concentração de ligantes e plastificantes e natureza e quantidades de aditivos de sinterização.

1.3.1. Enchimento por barbotina

O enchimento por barbotina é uma das técnicas mais comuns de processamento coloidal e consiste no enchimento de um molde poroso com uma suspensão coloidal. O líquido suspensor é absorvido pelo molde à sua superfície, depositando-se uma camada de partículas denominada *parede*, cuja espessura varia com o tempo decorrido após o vazamento da suspensão no interior do molde. Trata-se de um método simples e fiável na produção de corpos em verde densos e homogéneos, especialmente em sistemas com misturas de pós (multi-componentes) ou compósitos (Yang, J., 1999). A nível industrial é uma técnica estabelecida na produção de sanitários e louça de mesa e decorativa, refractários e cerâmicos técnicos.

A obtenção de suspensões bem dispersas é o requisito essencial neste tipo de processamento, que influencia directamente o grau de empacotamento das partículas. Este

depende essencialmente do grau de estabilização das partículas (natureza e quantidades de agentes dispersantes, pH), da granulometria e distribuição granulométrica dos pós e da concentração de sólidos em suspensão (Ferreira, J.M.F. 1992; Ferreira, J.M.F. e Diz, H.M.M., 1992; Ferreira, J.M.F, 1999; Lewis, J., 2000; Olhero, S.M., 2002; Olhero, S.M., 2004^b). A influência destes factores na estabilização das suspensões será abordada com mais detalhe na Secção 1.4 (Capítulo1).

Esta técnica, além das vantagens mencionadas possui também algumas limitações relacionadas com a espessura máxima de parede que é possível obter. A queda de pressão ao longo da parede formada origina gradientes de densidade, uma distribuição heterogénea das substâncias solúveis e a segregação de partículas (Ferreira, J.M.F, 1998; Olhero, S.M., 2002). À medida que a espessura da camada depositada vai aumentando, aumenta a resistência da passagem do líquido para o molde, diminuindo assim a sua velocidade de sucção. A presença de gradientes de densidade pode ter efeitos negativos na sinterização das peças, originando defeitos pontuais que afectam as propriedades mecânicas das peças finais. Por este motivo, esta técnica não é muito usada na obtenção de cerâmicos avançados, ou seja, em peças que exigem elevada reprodutibilidade e qualidade, ao contrário, por exemplo do processamento de cintas, que se aborda de seguida.

1.3.2. Processamento de cintas / vazamento em folha

O processamento de cintas (*tape casting*) é uma tecnologia comum no fabrico de electrocerâmicos, especialmente de componentes para a indústria electrónica tais como substratos, condensadores multi-camada (MLC) e módulos multichip (MCM) (Roosen, A., 1998; Tok, A.I.Y., 1999). Esta técnica produz cintas planas com espessuras variáveis que podem ir dos 10 aos 1000 μm , ou mesmo superiores, e com bom acabamento superficial. Estas cintas podem ser sobrepostas em várias camadas formando blocos para aplicação, por exemplo em MLC ou MCM, como foi já mencionado.

A técnica consiste na preparação de uma suspensão estável de um pó, ou de uma mistura de pós cerâmicos, que é vazada numa superfície de suporte e espalhada por acção de lâminas suspensas fixas a uma altura conveniente. A cinta vazada é seca por evaporação do solvente, destacada do suporte, cortada em dimensões adequadas para obtenção da forma final e sinterizada. Os solventes mais usados na preparação de suspensões para processamento de cintas são os líquidos orgânicos (Roncari, E., 2004; Moreno, R., 1992^a). Estes possuem algumas vantagens quando comparados com os meios aquosos tais como: baixos pontos de ebulição, rápidas velocidades de secagem, baixos valores de tensão superficial (baixas tensões durante o processo de secagem) e evitam a hidratação ou hidrólise dos pós, como foi já mencionado para o caso do AlN. Devido a problemas ambientais e de saúde (necessidade do controle das emissões dos gases na atmosfera) causados pelo uso continuado destes solventes, existe uma tendência crescente de substituir os meios orgânicos pela água, na produção de cintas (Kristoffersson, A., 1997; Doreau F., 1998; Kristoffersson, A., 1998^a; Kristoffersson, A., 1998^b, Yuping, Z., 2000; Bitterlich, B., 2002). Além de serem amigos do ambiente e mais salubres, possuem custos inferiores.

Numa primeira fase, a preparação de uma suspensão para processamento de cintas baseia-se nos mesmos princípios que a preparação de suspensões para enchimento por barbotina, concentradas e bem desfloculadas. Para obter a flexibilidade desejada, importante para o manuseamento e armazenamento das cintas, adicionam-se, numa segunda fase, outros aditivos de processamento tais como ligantes e plastificantes (Moreno R., 1992^b). Os ligantes são polímeros de cadeia longa e elevado peso molecular que adsorvem à superfície das partículas estabelecendo pontes orgânicas entre elas, promovendo a resistência mecânica da cinta e permitindo o seu manuseamento em verde. Os plastificantes são adicionados para aumentar a flexibilidade da cinta em verde, embora provoquem concomitantemente uma diminuição da resistência mecânica. As diferenças nos efeitos entre ligantes e plastificantes devem-se ao menor peso molecular e menor número de grupos laterais do plastificante, bem como ao facto de estabelecer menor número de contactos intermoleculares (Hotza, D., 1995; Moreno R., 1992^b). Além destes existem outros aditivos utilizados para promover propriedades especiais na suspensão ou para estabelecer determinadas características na cinta final, tais como, agentes molhantes, anti-espuma, promotores da homogeneização e preservantes.

Resumidamente, este processo compreende dois passos fundamentais: a preparação da suspensão, onde todos os componentes devem ser compatíveis, e o fabrico da cinta propriamente dito. Na Figura 1-3 estão esquematizadas as várias etapas do processo. Na preparação da suspensão adiciona-se inicialmente o dispersante ao meio suspensor e seguidamente os pós. A mistura resultante é moída durante um período de tempo variável, com o objectivo de destruir aglomerados e distribuir uniformemente todos os componentes. Como resultado deve ter-se uma suspensão estável, homogénea e de baixa viscosidade.

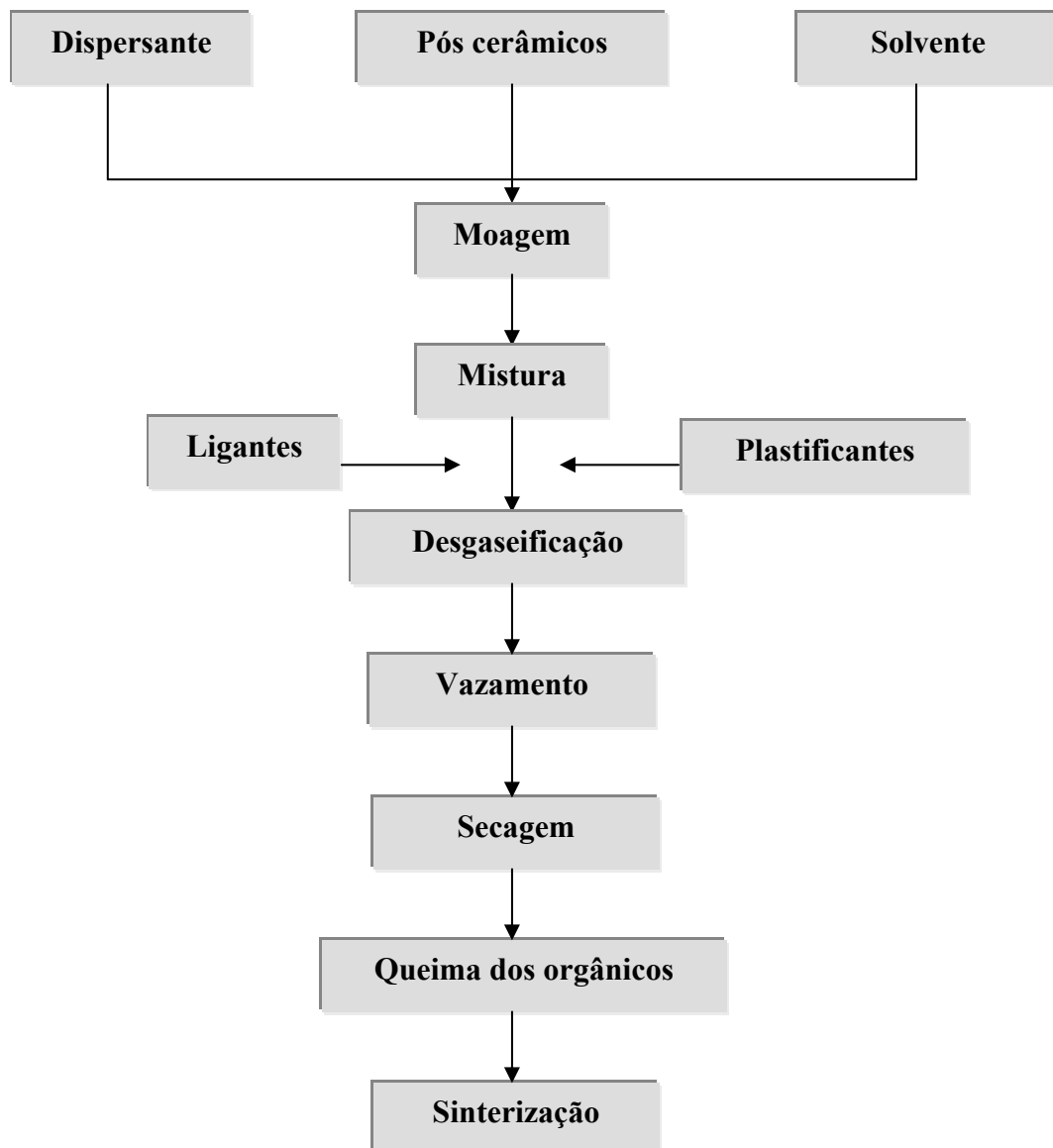


Figura 1-3 Etapas do processo de fabrico de cintas cerâmicas.

Posteriormente, são adicionados os ligantes e plastificantes, com agitação até se obter uma mistura homogênea. Esta suspensão é então devidamente filtrada, desarejada e finalmente, vazada numa superfície limpa, suave, impermeável e insolúvel. A espessura final é determinada pela altura da lâmina, viscosidade da suspensão, velocidade de vazamento, concentração de sólidos da suspensão e contracção na secagem. Todos estes factores determinam as propriedades de escoamento, ou seja, reologia das suspensões, cuja interpretação é essencial para a definição das condições de processamento coloidal mais adequadas (Kristoffersson, A., 1998^a; Kristoffersson, A., 1998^b). Após secagem, obtém-se uma cinta viscoelástica constituída pelo material cerâmico, constituintes orgânicos e poros residuais. Previamente à etapa de sinterização ocorre uma etapa de queima dos ligantes que deve ser lenta.

1.3.3. Granulação de pós por aspersão-congelamento-liofilização

A granulação é uma técnica na qual um pó fino é aglomerado de forma a melhorar as suas propriedades de escoamento e outras propriedades específicas a nível de dureza, densidade aparente e habilidade de compactação. A técnica mais convencional de granulação de pós é a atomização, que consiste na transformação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas em grânulos através da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida (atomizador) (Ribeiro, M.J., 2001). Esta técnica possui algumas desvantagens nomeadamente: (i) falta de homogeneidade dos grânulos produzidos devido à segregação e migração dos aditivos de processamento em solução para a sua superfície; (ii) produção de grânulos ocos e do tipo “donuts” devidos à contracção das gotículas durante a secagem; (iii) distribuição de tamanhos dos grânulos pouco reprodutível.

Para colmatar estas desvantagens, recentemente, surgiu uma nova técnica de produção de grânulos por aspersão-congelamento-liofilização, onde estes problemas são ultrapassados (Nyberg, B., 1993; Nyberg, B., 1994). Esta tem como princípio base a preparação de uma suspensão aquosa contendo as partículas sólidas, com propriedades de fluxo adequadas

(bem desfloculada), na presença de ligantes e plastificantes, necessários para obter uma boa compactação dos grânulos. A suspensão é pulverizada para um recipiente contendo azoto líquido em agitação constante, onde as gotículas de suspensão são imediatamente congeladas mantendo a forma arredondada das gotículas (grânulos). A Figura 1-4 exemplifica o princípio de funcionamento desta técnica.

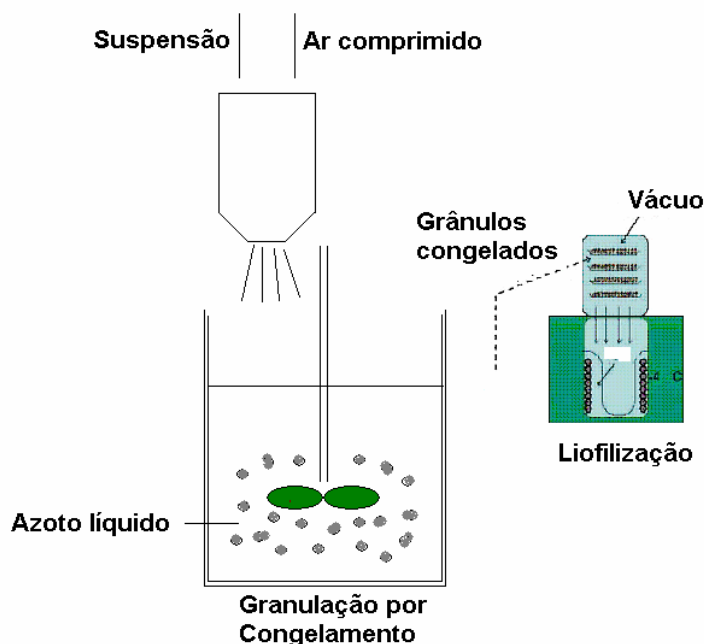


Figura 1-4 Exemplificação da produção de grânulos por aspersão-congelamento-liofilização.

Os grânulos obtidos são posteriormente secos num liofilizador, ou seja, a fase aquosa é evaporada sob vácuo sem que haja fusão, mantendo assim a forma dos grânulos e o grau de homogeneidade da suspensão de partida. A densidade e outras propriedades físicas dos grânulos obtidos podem ser facilmente controladas variando a concentração de sólidos da suspensão, a distribuição de tamanhos de partícula, bem como a combinação entre ligantes e plastificantes.

Os grânulos obtidos possuem elevada homogeneidade de todos os componentes presentes, não apresentam cavidades no seu interior, sendo facilmente compactáveis por técnicas de

prensagem a seco. Trata-se por isso de uma técnica ideal para a granulação de suspensões com misturas de pós de diferentes naturezas e tamanhos de partícula.

1.4. Reologia de suspensões coloidais

O termo reologia pode ser definido como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria. Este termo foi sugerido em 1929 por Eugene Cook Bingham para definir o ramo da Física que tem por objectivo conhecer a deformação e o fluxo da matéria. De um ponto de vista histórico, a origem da reologia remonta à segunda metade do século XVII, época em que Robert Hooke e Isaac Newton deram a conhecer as suas ideias acerca do sólido elástico e do fluido viscoso ideais, respectivamente. Além dos comportamentos elástico e viscoso, a reologia moderna estuda também os sistemas complexos que apresentam simultaneamente propriedades elásticas e viscosas, designadas por substâncias viscoelásticas. Assim, são objecto de estudo reológico materiais tais como plásticos, fibras sintéticas, pastas, lubrificantes, cremes, suspensões, emulsões, os quais constituem a matéria prima ou os produtos numa dada fase do processo de fabrico de indústrias farmacêutica, cosmética, agroalimentar, cerâmica, tintas, vernizes, entre outras (Morais, J.L., 2001).

O tipo de medida reológica a efectuar é escolhido de acordo com as diferentes categorias dos materiais quanto ao comportamento reológico (viscosos, viscoelásticos). Assim, para materiais viscosos são normalmente apresentadas curvas de fluxo, onde é transmitida a informação da resistência do fluido à velocidade de deformação aplicada. Este tipo de medição é, habitualmente efectuado para suspensões cerâmicas. Na Secção 1.4.2.1, serão abordados os diferentes comportamentos mais comumente observados e discutidos os factores mais relevantes que os determinam. Os materiais que possuem propriedades intermédias entre os estados viscoso e elástico, nomeadamente a transição entre aqueles dois estados, são mais adequadamente caracterizados através da imposição de pequenas deformações e medição da resposta complexa do sistema.

1.4.1. Conceitos básicos para a descrição das deformações

Considere-se como sólido de referência um paralelepípedo onde se pode definir um sistema de eixos cartesianos através das três arestas (Figura 1-5).

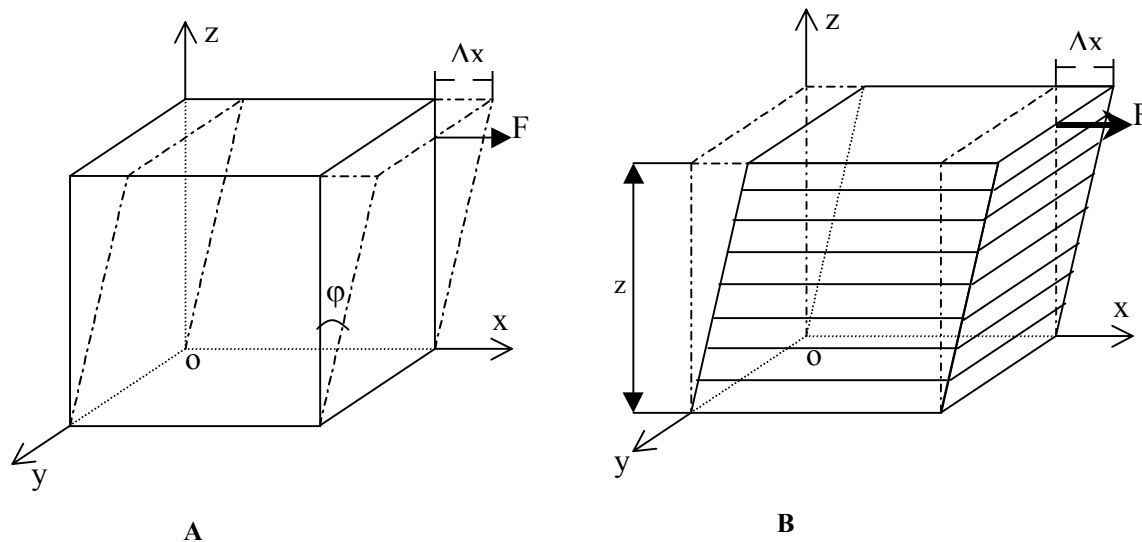


Figura 1-5 Representação ilustrativa da deformação de um sólido (A) e de um fluido (B).

Fixando a face correspondente ao eixo $Z=0$, e exercendo uma força tangencial F , na face oposta, o corpo deforma-se segundo um determinado ângulo (φ), sofrendo uma translação (Δx) na direcção da força F . A esta força opõe-se a resistência oferecida pelo material e quando as duas forças atingem o equilíbrio a deformação pára. A deformação distorcional (α), pode ser quantificada pelo quociente entre o deslocamento (Δx) e a distância do plano deslocado relativamente ao plano fixo (equação [1-4]), ou seja:

$$\alpha = \frac{\Delta X}{Z} = \operatorname{tg} \varphi \quad [1-4]$$

No caso de um sólido elástico, a deformação é proporcional à tensão (força por unidade de área) τ , e o comportamento é descrito pela lei de Hooke (equação [1-5]):

$$\tau = G\alpha \quad [1-5]$$

em que a constante de proporcionalidade G é uma característica própria do material, designada por módulo de rigidez.

No caso do paralelepípedo ser um fluído, este deforma-se de forma contínua enquanto a força subsistir, originando escoamento. Pode imaginar-se o fluído como sendo constituído por várias camadas paralelas, separadas por planos horizontais. Quando a camada superficial se desloca a uma velocidade constante, a força é transmitida uniformemente a cada uma das camadas sucessivas devido à fricção entre elas. Esta fricção interna, oposta à tensão de corte, controla a velocidade de deformação, ou velocidade de corte, descrita por $\dot{\gamma}$ (equação [1-6]):

$$\dot{\gamma} = \frac{dx}{dt} \times \frac{1}{Z} \quad [1-6]$$

Trata-se de um gradiente de velocidade entre dois planos separados por uma distância dz . No caso de fluidos Newtonianos, o gradiente de velocidade, ou seja, a velocidade de deformação é proporcional à força de corte aplicada. No estudo da reologia é indispensável conhecer a velocidade de deformação, ou velocidade de corte. Enquanto as deformações são grandezas adimensionais, a velocidade de deformação tem as dimensões do inverso do tempo.

1.4.2. Reologia de suspensões cerâmicas

Do ponto de vista reológico, as suspensões de pós cerâmicos são normalmente classificadas de sistemas Newtonianos ou não-Newtonianos. As primeiras caracterizam-se

por apresentarem, sob agitação, uma proporcionalidade entre a tensão de corte (τ) e a velocidade de corte ($\dot{\gamma}$) e possuem um único coeficiente de viscosidade (η). A relação entre estas grandezas é representada através da seguinte equação (equação [1-7]):

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [1-7]$$

A viscosidade de uma barbotina de pós cerâmicos é uma medida da fricção interna entre as partículas em suspensão, ou seja, é uma medida da resistência da suspensão ao fluxo. A tensão aplicada durante a agitação de uma barbotina influencia o fluxo, originando diferentes comportamentos, que dependem da sua intensidade e do tempo de actuação. No caso de suspensões de pós cerâmicos, a reologia pode ser usada como um método de análise e controlo ao longo das etapas de preparação das suspensões, como por exemplo a determinação da quantidade óptima de dispersante, necessária para obter uma suspensão bem desfloculada e com a menor viscosidade possível. Por outro lado, pode ser também útil no ajuste do processamento, tendo em conta as propriedades dos corpos em verde que se pretendem obter. Como já foi mencionado, a reologia estuda a deformação e as propriedades de fluxo de substâncias sob a influência de forças externas. Tendo em conta a composição de suspensões cerâmicas (partículas sólidas dispersas num líquido), as suas propriedades reológicas são determinadas pelas interacções mecânicas e hidrodinâmicas das partículas no fluido. Só as noções mais importantes serão aqui descritas sucintamente, uma vez que se trata de um assunto bastante discutido cientificamente (Barnes H.A., 1989; Ferreira J.M.F., 1992).

1.4.2.1. Comportamentos de fluxo

Sempre que um sistema apresenta uma tensão de corte proporcional à velocidade de corte, estamos perante um fluido Newtoniano. Geralmente os sistemas tecnológicos, tais como as barbotinas cerâmicas, afastam-se deste comportamento de fluxo ideal. Assim, quando uma suspensão de pós cerâmicos é submetida a uma tensão de corte crescente, ela pode

apresentar um comportamento de fluxo reo-fluidificante ou reo-espessante (Figura 1-6). Nestes sistemas a relação entre tensão de corte e velocidade de corte não é constante, contrariamente ao que acontece no fluxo Newtoniano.

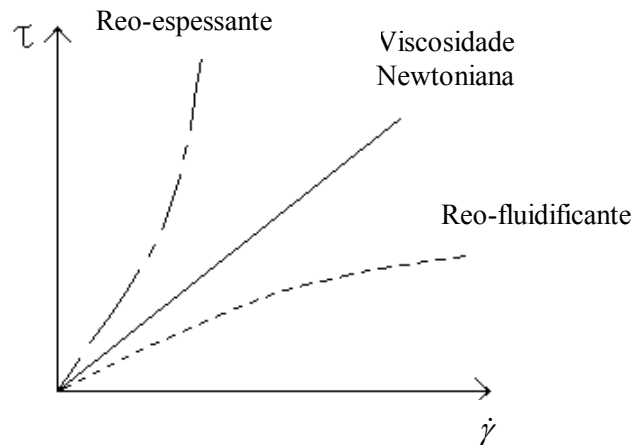


Figura 1-6 Curvas de consistência típicas de suspensões cerâmicas, onde se representa a tensão de corte em função da velocidade de corte.

Consequentemente, medir um único ponto de viscosidade é insuficiente no caso de barbotinas cerâmicas, sendo necessário descrever o comportamento de fluxo completo, como se representa na Figura seguinte (Figura 1-7):

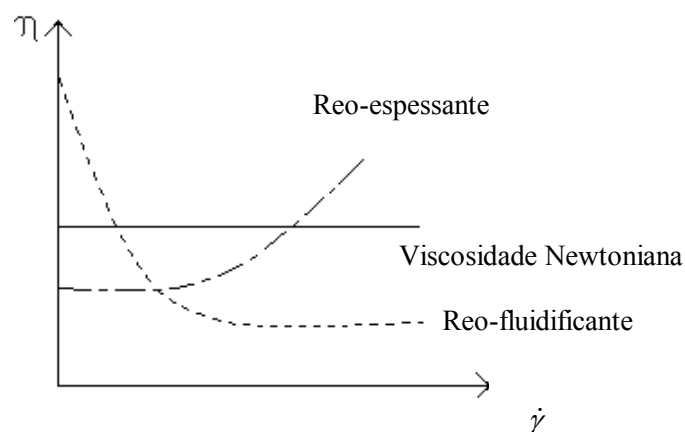


Figura 1-7 Curvas típicas de viscosidade de suspensões cerâmicas em função da velocidade de corte.

No caso de um fluxo reo-fluidificante, a viscosidade diminui com o aumento da tensão de corte, enquanto num fluido reo-espessante se passa o contrário, ou seja, a viscosidade aumenta à medida que aumenta a tensão de corte. Quando a estrutura de uma substância é destruída pela acção de uma tensão de corte constante, e volta a reconstruir-se após a remoção da mesma, estamos perante um fenómeno denominado tixotropia. Neste caso, a viscosidade diminui com o tempo sob a acção da tensão de corte constante e aumenta com a redução desta. Para substâncias anti-tixotrópicas o comportamento é precisamente o contrário, ou seja, há um aumento da viscosidade com o tempo de agitação. A avaliação das propriedades tixotrópicas através de testes triangulares $\dot{\gamma}(t)$: subida em rampa da velocidade de corte *versus* tempo (fase de destruição estrutural), manutenção da velocidade de corte máxima durante um certo intervalo de tempo, seguida de uma rampa descendente (fase de reconstituição estrutural), nomeadamente, através da análise da área de histerese entre as curvas de fluxo correspondentes às fases de destruição e reconstituição, é um método ultrapassado. As fases de destruição e reconstituição estrutural podem ser mais correctamente analisadas a partir da resposta do sistema a variações bruscas de $\dot{\gamma}$ usando três intervalos de tempo sucessivos: (i) Fase de equilíbrio (baixos valores de $\dot{\gamma}$) até se obter um valor constante de viscosidade a ser usado como referência; (ii) Fase de decomposição estrutural (elevados valores de $\dot{\gamma}$); (iii) Fase de reconstituição estrutural (baixos valores de $\dot{\gamma}$).

A dependência do comportamento reológico de suspensões em relação ao tempo resulta de afastamentos relativamente ao comportamento ideal de Newton, por variação de determinados factores como a natureza, a forma, o tamanho, a distribuição de tamanhos e a concentração de partículas da fase sólida, e as forças interpartículas. Por exemplo, a agregação das partículas ou o aumento da sua concentração criam uma resistência adicional ao movimento, de que resulta um aumento da viscosidade da suspensão e uma modificação do comportamento para velocidades de corte mais elevadas. Isto acontece porque com o aumento da concentração da suspensão, a distância de separação entre as partículas diminui, resultando na intensificação das interacções partícula/partícula e partícula/meio suspensor. Portanto, a viscosidade de um líquido Newtoniano com partículas em suspensão é superior à do líquido puro, em virtude da perturbação das linhas

de deslocamento causadas pela presença das partículas. Na literatura existem uma série de equações que relacionam a viscosidade da suspensão com a do meio suspensor, sendo possível calcular para que níveis de concentração se passa de um fluido Newtoniano para não-Newtoniano (Bergström L, 1994).

1.4.2.2. Influência da concentração das suspensões

A variação da viscosidade relativa de uma suspensão desfloculada com o aumento da concentração de sólidos é acompanhada por uma alteração de comportamento reológico de Newtoniano para não-Newtoniano. As partículas, inicialmente individualizadas, tornam-se cada vez mais interactivas com a diminuição da distância de separação, conduzindo à fluidificação ou ao espessamento quando são agitadas.

Supondo um sistema de esferas rígidas, para concentrações baixas, a relação entre a viscosidade da suspensão, η_s , e a do meio suspensor, η_0 , é dada pela equação de Einstein (equação [1-8]):

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 + w\phi) \quad [1-8]$$

onde η_r é a viscosidade relativa, ϕ é a fracção volumétrica das partículas e w o coeficiente de Einstein. Este coeficiente tem valor igual a 2,5 se as partículas forem de forma esférica e valor superior caso as partículas possuam outras formas, especialmente alongadas. Esta equação não contempla a presença de interacções hidrodinâmicas entre as partículas.

Para concentrações mais elevadas de partículas, as interacções hidrodinâmicas afectam o comportamento reológico, sendo outros modelos válidos, tais como o modelo de Krieger-Dougherty (equação [1-9]):

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-w\phi_{\max}} \quad [1-9]$$

onde $w = 2,5$ para esferas monodispersas e ϕ_{\max} é a concentração de sólidos máxima. À medida que $\phi \rightarrow \phi_{\max}$ a viscosidade relativa aumenta drasticamente.

Passando para um sistema de esferas moles, considera-se que as partículas começam a interagir a uma certa distância da superfície, uma vez que estas em meio aquoso adsorvem moléculas de água e outras espécies químicas presentes em solução. A espessura da camada adsorvida, δ , a qual depende das propriedades superficiais da partícula e do seu raio r_s , traduz-se num aumento do volume associado a cada partícula e a fracção efectiva de sólidos, ϕ_{efec} , pode ser descrita pela equação, válida para partículas esféricas (equação [1-10]):

$$\phi_{\text{efec}} = \phi \left(1 + \frac{\delta}{r_s}\right)^3 \quad [1-10]$$

Quando as partículas apresentam uma forma irregular, a equação anterior pode ser escrita da seguinte forma (equação [1-11]):

$$\phi_{\text{efec}} = \phi \left(1 + \frac{\rho \delta A_s}{r_s}\right)^3 \quad [1-11]$$

onde ρ é a densidade do material em g/cm^3 e A_s a área superficial específica do pó em m^2/g .

1.4.2.3. Influência da granulometria e da distribuição granulométrica das partículas

A capacidade de empacotamento das partículas está fortemente dependente da forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas. O aumento da viscosidade relativa das suspensões com a redução do tamanho das partículas é um facto bem conhecido da química coloidal (Hashitani, K., 1991; Tari G., 1998; Lewis, J., 2000; Olhero S.M., 2004^b).

Para tamanhos de partícula elevados, o efeito da espessura da camada adsorvida (δ) no volume associado a cada partícula e na fracção efectiva de sólidos (ϕ_{efec}), pode ser desprezável. No entanto, se estas grandezas forem comparáveis ($\delta \approx r_s$), a influência exercida pela granulometria na viscosidade relativa das suspensões não pode ser dissociada da composição e propriedades químicas superficiais. De facto, as superfícies em meio aquoso, adsorvem moléculas de água e outras espécies químicas presentes em solução. Desta forma, a espessura da camada adsorvida (δ) depende das propriedades da superfície da partícula, nomeadamente do balanço entre as suas características hidrofóbicas-hidrofílicas.

Além do tamanho das partículas, a sua distribuição por tamanhos é um factor determinante na capacidade de empacotamento. A existência de partículas de dimensões tais que possam preencher os espaços intersticiais deixados pelas partículas maiores, melhora o empacotamento e, conseqüentemente torna a suspensão mais fluida (Olhero S.M., 2004^b; Tari G., 1998). De facto, a ocupação destes espaços por partículas de menores dimensões liberta a água ali contida que irá contribuir para a fluidificação do sistema, tornando-se possível minimizar a viscosidade mantendo a concentração de sólidos. Este efeito da redução dos espaços intersticiais deve fazer-se sentir quando a concentração de sólidos for suficientemente elevada, ou seja, numa situação em que as partículas se encontram muito próximas e o líquido necessário ao deslizamento escasseia. Para valores baixos de concentração de sólidos estes efeitos são menos perceptíveis.

Contudo, a vantagem do uso de sistemas bimodais ou com distribuições de partículas alargadas que favoreçam elevadas capacidades de empacotamento nos corpos em verde é mitigada pelo efeito inibidor que as partículas mais grossas exercem na densificação durante a etapa da sinterização. Por essa razão, o processamento de cerâmicos avançados, especialmente à base de não-óxidos, faz uso essencialmente de partículas com tamanhos na gama submicrométrica.

1.5. Estabilização das suspensões coloidais

As forças normalmente envolvidas na estabilidade coloidal são: forças de Van-der-Walls, forças electrostáticas e forças induzidas pela eventual presença de polímeros. Para uma dada concentração de sólidos com uma distribuição granulométrica fixa, a natureza e a magnitude das forças interpartículas determinam a distância de separação média entre as partículas dispersas e assim o comportamento reológico das suspensões (Velamakanni B.V., 1991).

A equação que descreve o potencial de interacção total (V_t) entre as partículas pode ser definida da seguinte forma (equação [1-12]):

$$V_t = V_{vdW} + V_{elect} + V_{est} + V_{estrut} \quad [1-12]$$

onde V_{vdW} representa as forças atractivas de Van-der-Walls, V_{elect} representa as interacções electrostáticas, V_{est} corresponde ao potencial de repulsão resultante das interacções estéreas entre superfícies de partículas com espécies poliméricas adsorvidas e V_{estrut} representa as forças resultantes da presença de espécies não adsorvidas em solução, que podem contribuir para o aumento ou diminuição da estabilidade da suspensão (Lewis, J., 2000)

O contributo de cada tipo de forças de interacção na estabilidade das suspensões será analisado em maior detalhe nas secções seguintes.

1.5.1. Desenvolvimento de cargas eléctricas à superfície de partículas imersas num líquido

As interfaces sólido/líquido são zonas de transição entre duas fases sendo por isso propícias à ocorrência de fenómenos físico-químicos (reações ácido/base, adsorção, dissolução, hidrólise, etc.) que conduzem ao desenvolvimento de cargas eléctricas. Por exemplo, um óxido de um determinado metal (Me), quando colocado em meio aquoso possui grupos MeOH à superfície, os quais podem sofrer reações ácido/base e dar origem a cargas de sinal diferente consoante o pH do meio dispersor, tal como se ilustra na Figura 1-8 para o caso do SiO_2 .

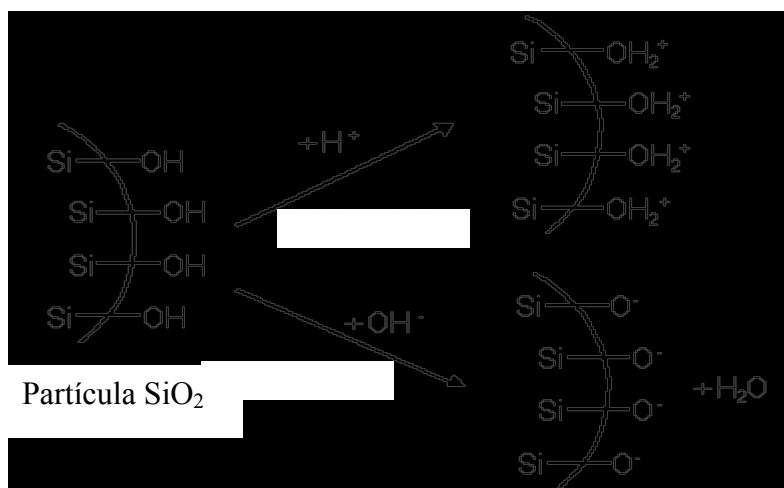


Figura 1-8 Carga superficial de um óxido (SiO_2) quando imerso em solução aquosa a diferentes valores de pH.

Em meio ácido, a adsorção de iões H^+ produz uma superfície carregada positivamente, enquanto que em soluções básicas a adsorção de iões OH^- origina uma superfície carregada negativamente. Portanto, o óxido fica positivamente carregado a valores de pH baixos e negativamente carregado a valores de pH elevados.

Estas interações superficiais podem ser descritas através das seguintes equações químicas:



Sendo as constantes de equilíbrio definidas por:

$$K_a = [\text{MOH}_2^+]/[\text{MOH}] [\text{H}^+] \quad [1-15]$$

$$K_b = [\text{MO}^-][\text{H}_2\text{O}]/[\text{MOH}] [\text{OH}^-] \quad [1-16]$$

A um valor de pH intermédio a adsorção de iões H^+ é balanceada pela adsorção de iões OH^- e a superfície da partícula apresenta carga neutra, sendo esse valor de pH definido como o ponto de carga zero (PZC). No ponto de carga zero a concentração de $[\text{MO}^-] = [\text{MOH}_2^+]$, pelo que,

$$[\text{H}^+]_{\text{PZC}} = ((K_b K_w)/K_a)^{1/2} \quad [1-17]$$

onde K_w é a constante de equilíbrio de dissociação da H_2O . Uma vez que o pH é definido como o logaritmo negativo de $[\text{H}^+]$, o PZC pode ser definido por:

$$\text{PZC} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_b - \text{p}K_w) \quad [1-18].$$

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados em contacto com um líquido polar adquirem uma carga eléctrica à superfície (Lewis, J., 2000). Para além das reacções ácido/base acima descritas, a adsorção diferencial de iões, a dissociação de grupos iónicos superficiais, etc., são outros fenómenos complementares de desenvolvimento de carga eléctrica nas interfaces sólido líquido.

1.5.2. Origem da dupla camada eléctrica

A presença de cargas à superfície das partículas afecta a distribuição de iões na sua vizinhança, aumentando a concentração de iões de carga de sinal contrário (contra-íões) junto à superfície e diminuindo a concentração de iões de carga do mesmo sinal (co-íões), conduzindo assim à formação de uma dupla camada eléctrica à volta das partículas. De acordo com o modelo de Stern, a dupla camada eléctrica compreende duas regiões: uma interna, que inclui iões fortemente ligados à superfície, normalmente denominada de camada de Stern, e uma outra exterior denominada de camada difusa, onde a distribuição dos iões é determinada pelo equilíbrio entre forças electrostáticas e movimento térmico.

O decaimento do potencial eléctrico com o aumento da distância da superfície da partícula está esquematizado na Figura 1-9.

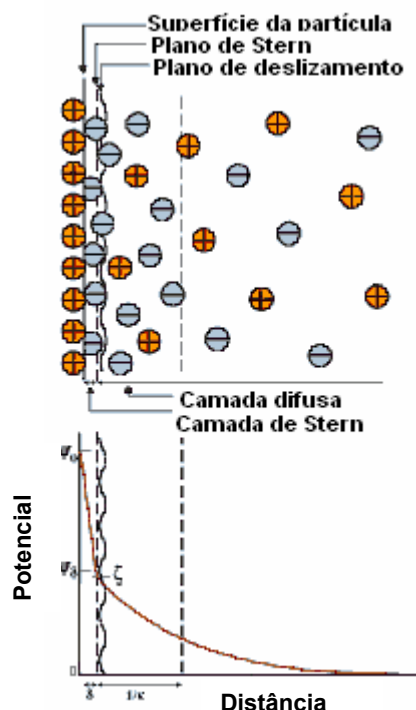


Figura 1-9 Representação esquemática da dupla camada eléctrica e o potencial associado.

1.5.3. Potencial zeta

Quando partículas electricamente carregadas são submetidas a um campo eléctrico, movem-se em direcção ao eléctrodo de polaridade oposta à carga superficial, com uma velocidade proporcional ao campo eléctrico aplicado. Este fenómeno, denominado de electroforese, está esquematizado na Figura 1-10.

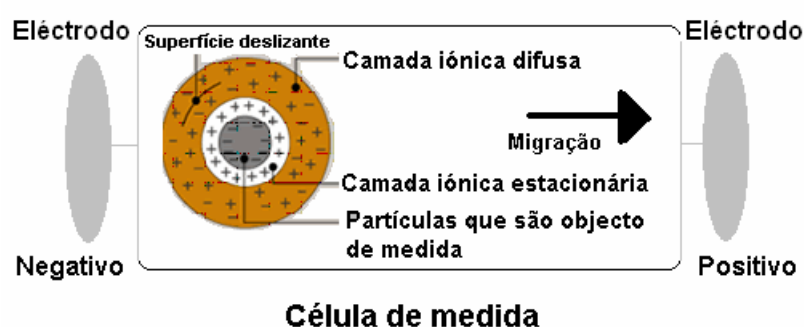


Figura 1-10 Ilustração do princípio de funcionamento da electroforese.

Ao movimentar-se, a partícula leva consigo os iões que se encontram mais fortemente ligados, deixando para trás os mais frouxamente ligados. O potencial eléctrico no plano de deslizamento entre essa unidade em movimento e o meio circundante é denominado potencial zeta.

A adsorção de uma camada de macromoléculas (polímeros não-iónicos) à superfície das partículas pode afastar o plano de deslizamento da superfície das partículas e alterar dessa forma o potencial zeta. Por outro lado, a adsorção à superfície das partículas de macromoléculas com grupos funcionais ionizáveis (polielectrólitos), para além de poder afastar o plano de deslizamento modifica ainda a carga eléctrica superficial, exercendo um efeito mais complexo no potencial zeta. Nomeadamente, a adsorção de espécies aniónicas desloca o ponto isoeléctrico para valores de pH mais baixos, enquanto a adsorção de espécies cationicas desloca o ponto isoeléctrico em sentido oposto na escala de pH. O

potencial zeta pode ser determinado experimentalmente sendo de grande utilidade na compreensão dos fenómenos que envolvem interacções electrostáticas como pode ser o caso da estabilidade de suspensões.

1.5.4. Mecanismos de estabilização

Quando duas partículas electricamente carregadas se aproximam uma da outra num meio líquido, as duplas camadas difusas tendem a sobrepor-se, originando repulsão entre elas. Se a repulsão for suficientemente forte para vencer as forças atractivas de Van-der-Walls, a resultante da interacção total é repulsiva produzindo uma suspensão coloidal estável. Nesta perspectiva, o potencial zeta é um indicador útil da carga das partículas e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais, e para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto a purificação de água, preparação de suspensões cerâmicas ou a formulação de tintas e cosméticos (Lewis, J., 2000). Quanto maior o valor absoluto do potencial zeta mais fortemente as partículas carregadas se repelem mutuamente e mais estável será a suspensão, superando a tendência natural das partículas para a agregação.

De um modo geral, o aumento da densidade de carga superficial favorece a estabilização das suspensões por estabilização electrostática em duas zonas de pH distintas, suficientemente afastadas do ponto isoeléctrico, definido como o valor de pH para o qual o potencial no plano que separa o líquido coordenado do líquido livre se anula.

Como referido acima, a presença de polímeros e polielectrólitos nas suspensões coloidais afecta as forças interpartículas. A sua adição é geralmente feita para promover a estabilização ou a floculação e, desta forma, controlar a reologia, podendo ou não ser adsorvidos. A adsorção pode conduzir à estabilização ou à floculação. O efeito produzido depende da influência de factores como a afinidade da cadeia polimérica para o solvente, a massa molecular relativa, concentração da espécie polimérica, a energia de adsorção, o

tamanho das partículas em suspensão e a concentração superficial de sítios activos. Os tipos de forças geralmente envolvidos na adsorção de polímeros e polielectrólitos são: atracção electrostática, ligações por pontes de hidrogénio e ligações hidrofóbicas.

1.5.4.1. Estabilização Estérea

Este mecanismo de estabilização deriva da adsorção física ou química de moléculas poliméricas à superfície das partículas. A eficácia do ponto de vista da estabilização depende, entre outros factores, da afinidade relativa das cadeias poliméricas para a superfície das partículas sólidas e para o meio dispersor. Esta última é medida através da solvência do líquido, isto é, da sua capacidade para dissolver as cadeias poliméricas. Uma grande afinidade para o sólido conduz a camadas adsorvidas muito compactas e próximas da superfície das partículas podendo a espessura da camada adsorvida ser insuficiente para blindar as forças de Van-der-Walls, situação que favorece a coagulação das partículas. Por outro lado, uma elevada solvência tende a conduzir a um fraco grau de adsorção à superfície. Por via disso, em vez do uso de homopolímeros, alguns dos desenvolvimentos mais recentes ao nível de agentes de dispersão tiram partido da combinação de cadeias poliméricas de natureza diferente (copolímeros) ligando de forma alternada, ou de acordo com outras arquitecturas, segmentos distintos. Uma destas partes é praticamente insolúvel no meio de dispersão e serve de âncora, adsorvendo fortemente à superfície das partículas. A solvência do meio de dispersão em relação à outra parte, bem como o comprimento destes segmentos, devem ser desenhados de modo a que a camada adsorvida tenha uma espessura adequada, suficiente para blindar as forças de Van-der-Walls, mas não exagerada ao ponto de aumentar demasiado o volume aparente das partículas dispersas e de reduzir a concentração máxima possível de sólidos em suspensão. A Figura 1-11 representa de forma esquemática o uso de copolímeros na estabilização estérea.

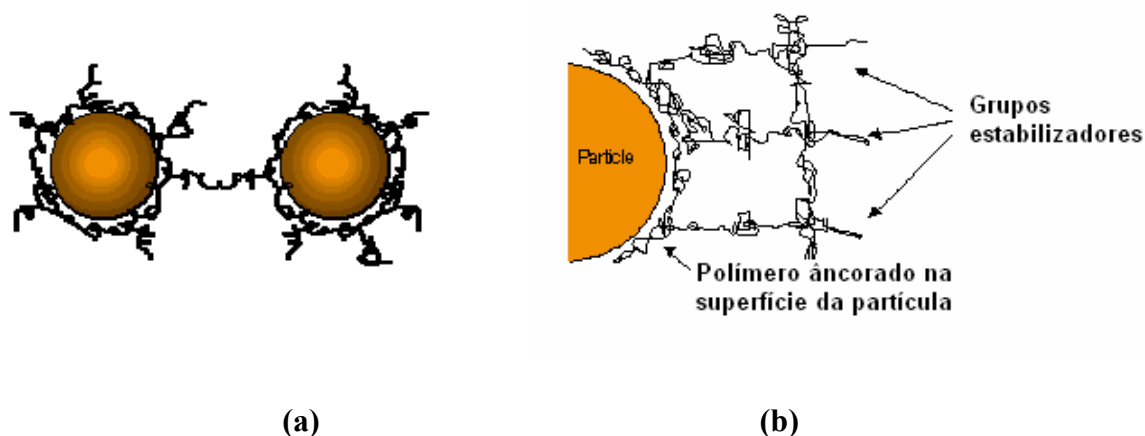


Figura 1-11 Representação esquemática dos mecanismos de estabilização estérea: (a) polímeros de cadeia longa e (b) copolímero.

1.5.4.2. Estabilização por depleção

A estabilização de suspensões também pode ocorrer na situação em que as espécies poliméricas possuem uma elevada afinidade para o líquido e, por isso, não são adsorvidas à superfície das partículas.

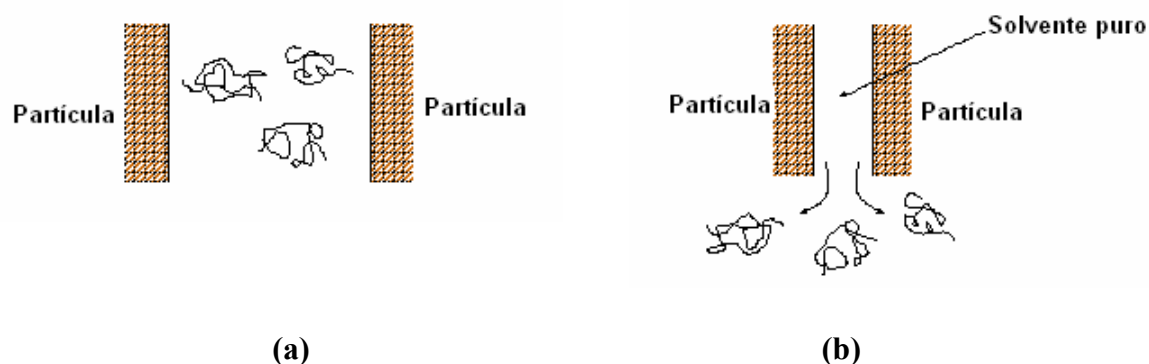


Figura 1-12 Representação esquemática da estabilização por moléculas poliméricas em solução: (a) estabilização por depleção e (b) floculação por depleção.

Nesta situação, a aproximação de duas partículas pode conduzir à expulsão (depleção) das moléculas poliméricas da zona entre elas e promover a floculação (Figura 1-12 (b)), no

caso de a concentração do polímero ser baixa. Se a concentração for suficientemente elevada, a aproximação de duas partículas pode conduzir à compressão das moléculas poliméricas e originar uma força repulsiva que tende a afastar as partículas, estabilizando a suspensão, tal como se ilustra na Figura 1-12 (a).

1.5.4.3. Estabilização electroestérea

A adsorção à superfície das partículas de macromoléculas com grupos funcionais ionizáveis (polielectrólitos) permite combinar os mecanismos de estabilização electrostática com a estabilização estérea. Esta combinação é frequentemente usada com vantagens na dispersão de pós, especialmente em meio aquoso. Com efeito, combinando de forma adequada a química superficial das partículas (ponto isoeléctrico) com a natureza aniónica ou cationica das espécies adsorvidas poderá obter-se uma melhoria significativa da estabilidade das partículas em suspensão, e um aumento da concentração de sólidos mantendo ou mesmo diminuindo a viscosidade.

As interacções electrostáticas entre os grupos funcionais ionizados e a superfície das partículas constituem com frequência uma força motriz para a adsorção podendo diminuir ou mesmo reverter o sinal da carga das partículas, ou aumentá-la no caso de ambas possuírem cargas do mesmo sinal. Portanto, aos efeitos da estabilização estérea devem adicionar-se outros derivados da existência de grupos ionizáveis. A Figura 1-13 ilustra este tipo de estabilização entre partículas em suspensão.

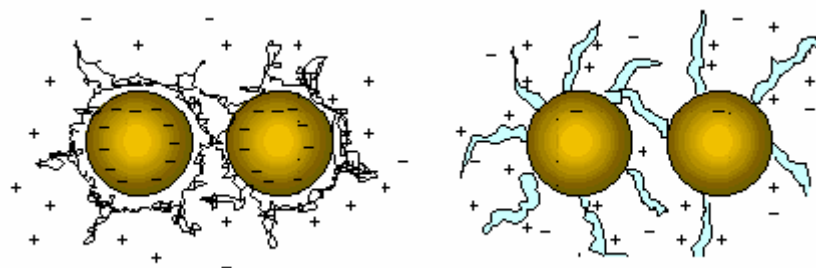


Figura 1-13 Ilustração do mecanismo de estabilização electroestérea.

A adsorção destas espécies à superfície das partículas é fortemente favorecida quando as espécies do polielectrólito e as superfícies das partículas em questão apresentarem cargas opostas. No caso de serem adsorvidas pequenas quantidades e as cadeias dos polielectrólitos forem suficientemente longas, poderão adsorver simultaneamente em mais do que uma partícula e conduzir à floculação por um mecanismo de neutralização de carga ou de formação de pontes. No caso de serem adsorvidas elevadas quantidades de polielectrólito à superfície das partículas, a estabilização entre elas aumenta devido às forças repulsivas de longo alcance, resultantes das interacções electrostática e estérea em simultâneo.

Todos os conceitos apresentados até aqui mostram a importância da etapa de conformação na obtenção de materiais cerâmicos de elevada qualidade. De facto, a obtenção de suspensões bem dispersas que possam ser usadas no processamento por via coloidal de modo a obter corpos em verde com elevado grau de homogeneidade, é um objectivo almejado nesta área, devido à sua repercussão na etapa posterior a esta, ou seja, na sinterização. A homogeneidade dos corpos em verde e o empacotamento das partículas são factores essenciais para garantir uma melhor sinterabilidade e minimizar o número e tamanho de defeitos microestruturais que degradam as propriedades dos corpos finais.

Estes conceitos aplicam-se também ao material em estudo neste trabalho, onde é feito, numa primeira fase o tratamento superficial dos pós de AlN seguido do seu processamento coloidal e, posteriormente, a sinterização das peças de forma a obter valores elevados de condutividade térmica. De facto, esta última fase do processamento cerâmico, a sinterização, tem merecido a atenção por inúmeros investigadores, uma vez que a evolução do processo é determinante nas propriedades finais, mais precisamente na condutividade térmica do AlN.

Desta forma, tornou-se conveniente abordar com detalhe, o conceito geral de sinterização, bem como os vários tipos de sinterização conhecidos: sinterização em estado sólido, líquido e viscoso, com maior enfoque na sinterização em presença de fase líquida por ser este o tipo de sinterização predominante no caso do AlN. Depois dos conceitos gerais passados em revista na Secção 1.6, focar-se-á o caso particular da sinterização do AlN (Secção 1.6.4), mais propriamente, tipo de sinterização, temperaturas, atmosfera e natureza de aditivos de sinterização mais utilizados. Faz-se uma revisão do estado da arte relativamente aos trabalhos apresentados até ao momento por outros autores, que incide essencialmente na sinterização de AlN processado por via orgânica.

1.6. Sinterização

A sinterização é uma das últimas fases de produção de um material cerâmico ou metálico e tem como função estabelecer uma boa ligação entre as partículas individuais, e eliminar de forma controlada os poros intersticiais deixados entre elas nos corpos em verde, através da aplicação de energia térmica. As elevadas temperaturas estimulam o movimento atómico, onde os mecanismos de difusão são geralmente dominantes. No final deste processo, as propriedades mecânicas, a estabilidade química e em geral, as propriedades úteis são melhoradas.

À escala microestrutural, a sinterização corresponde ao crescimento de colos coesivos nos pontos de contacto interpartículas, em substituição da interface sólido-vapor. A força motriz para os movimentos atómicos que conduzem à densificação, é a eliminação do excesso de energia superficial associada ao grande número de interfaces presentes num pó não sinterizado, ou seja, o crescimento dos colos por transporte de massa reduz a energia superficial por diminuição da área superficial total.

A velocidade a que este movimento atómico ocorre, bem como a microestrutura do produto sinterizado, são dependentes de determinadas variáveis, relacionadas quer com a natureza do material quer com as condições de sinterização. As variáveis relacionadas com a matéria-prima (natureza do material) incluem a composição química do material, o tamanho e a distribuição de tamanhos de partícula, a forma das partículas, o grau de aglomeração do pó e a densidade inicial. Estas influenciam a sinterabilidade do material, ou seja, o grau de densificação e o crescimento de grão. A composição química determina as fases que irão estar presentes durante o ciclo térmico, enquanto o tamanho inicial das partículas influencia a velocidade das reacções. A cinética destes processos será tanto mais rápida quanto mais finas forem as partículas. A presença de aglomerados poderá, por um lado, originar um sistema complexo de porosidade inicial difícil de modelar, e por outro, formar um núcleo de perturbações no desenvolvimento da densificação. De modo semelhante, heterogeneidades de composição na escala dos aglomerados e das partículas

podem originar perturbações microestruturais difíceis de sistematizar. Portanto, o corpo antes de ser submetido à sinterização deve ser homogéneo quanto à densidade inicial, granulometria e composição química média. Corpos formados por partículas com uma razão de aspecto (comprimento da partícula/diâmetro ou dimensão transversal) muito diferente da unidade poderão ter a isotropia na sinterização bastante prejudicada. Este efeito poderá ser minimizado usando prensagem isostática a quente, embora esta seja uma técnica limitada a formas relativamente simples. As outras variáveis relacionadas com as condições de sinterização são variáveis termodinâmicas, tais como a temperatura, a velocidade de aquecimento, o tempo de patamar, a velocidade de arrefecimento, pressão e atmosfera do forno. Existem inúmeros estudos sobre a influência destes parâmetros na sinterização, os quais actuam de maneira diferente de acordo com o tipo de material.

Existem três tipos de processos de sinterização importantes na área dos materiais cerâmicos: (1) sinterização no estado sólido, (2) sinterização por escoamento viscoso, e (3) sinterização em presença de fase líquida. Estes mecanismos competem entre si durante a sinterização levando a mudanças complexas na forma e tamanho do grão e na forma, tamanho e quantidade de poros. Ao longo de cada um destes processos e, devido ao movimento de massa, ocorre uma progressão geométrica na estrutura que se divide em três estágios distintos: estágio inicial, estágio intermédio e estágio final. A descrição pormenorizada destes três estágios é efectuada apenas no caso da sinterização em estado líquido, pelo facto de ser este o tipo de sinterização que ocorre nas formulações à base de AlN usadas no presente trabalho.

1.6.1. Sinterização no estado sólido

Neste tipo de sinterização a composição do sistema e a temperatura de sinterização são tais que não ocorre formação de fase líquida e toda a densificação resulta de modificações na forma e tamanho dos grãos, por difusão no estado sólido. A força motriz para o processo é a redução de energia livre resultante da substituição de interfaces sólido/vapor por interfaces sólido/sólido (Yan, M.F, 1991).

A redução da energia em excesso à superfície dos grãos é o potencial termodinâmico que opera durante a sinterização. Esta redução de energia pode ocorrer por diferentes mecanismos (Molisani, A.L., 2004): (1) redução da área superficial total por aumento do tamanho médio das partículas causando crescimento microestrutural (*coarsening*) e (2) criação de áreas de contornos ou fronteiras de grãos que eliminam as interfaces sólido-vapor, promovendo a densificação.

O estágio inicial neste tipo de sinterização é caracterizado pelo início do desenvolvimento de uma fronteira de grão entre as partículas. O colo vai crescendo por transporte da matéria quer a partir da fronteira de grão (mecanismos que provocam a contração linear e densificação do composto) quer a partir das superfícies livres dos poros. Este transporte é originado por diferenças de curvatura ou de pressão nas superfícies internas do compacto. A cinética de sinterização neste estado é usualmente descrita pela taxa de crescimento do tamanho do colo, da taxa de aproximação dos centros das partículas e da taxa de redução da superfície específica do compacto. Este estágio termina ao fim de cerca de 3 a 5% de retracção linear quando o tamanho do colo se aproxima dos 30%.

No estado intermédio, o sistema é descrito por um conjunto de poliedros idênticos com forma tal que permitam uma ocupação perfeita do espaço tridimensional, tendo nas arestas comuns a cada três poliedros um poro aberto longitudinal. A cinética é agora descrita pela taxa de redução da porosidade. Quando a redução do perímetro da secção transversal do poro, aproximadamente $2\pi r_p$, onde r_p é o raio do poro cilíndrico, é tal que este se aproxima do comprimento do cilindro, o poro torna-se instável. Por colapso dos canais, a porosidade aberta dá origem à porosidade fechada característica do estágio final da sinterização. No estágio intermédio a densificação pode ir desde os 85 a 95 % de densidade relativa.

No estágio final os poros fechados passam a formar um conjunto de poros isolados nos vértices comuns a cada quatro poliedros. A taxa de sinterização é descrita pela taxa de densificação ou pela redução da porosidade. Dois fenómenos que eram de pouca importância nos estágios anteriores tornam-se agora de maior importância. Por um lado, o

aumento do tamanho de grão que cresce rapidamente neste estágio interferindo com a densificação, e por outro, o aumento de pressão de gases insolúveis no interior dos poros fechados que tende a contrariar as forças que promovem a densificação. Por este motivo, o processo de sinterização pode parar antes de se atingir porosidade nula, ou até inverter-se, provocando expansão do corpo cerâmico em vez da densificação.

1.6.2. Sinterização por escoamento viscoso

O escoamento viscoso é o mecanismo de densificação dominante para um grande número de produtos cerâmicos, incluindo cerâmicos tradicionais (porcelana, refractários, louça sanitária, entre outros), vidros e vitro-cerâmicos (German, R.M., 1991).

Durante o tratamento térmico de sinterização, um compacto de pós que densifica por escoamento viscoso sofre transformações físicas e reacções químicas que conduzem à formação de uma fase líquida viscosa em quantidades suficientes para preencher completamente os poros intersticiais entre as partículas. O aparecimento da fase líquida pode ocorrer quando a temperatura excede a temperatura de fusão de um dos componentes, a temperatura eutética de uma mistura ou a temperatura de transição vítrea de uma fase amorfa. Os poros existem dispersos na fase líquida e são eliminados por escoamento do líquido para a fase porosa devido às forças de tensão superficiais nas superfícies internas dos poros. A cinética de sinterização nesta classe é controlada essencialmente pelas propriedades reológicas do líquido.

A densificação final obtida pode ser limitada por gases aprisionados em poros fechados ou por heterogeneidades existentes na mistura dos pós e não eliminadas nas etapas subsequentes do processo, ou por outras introduzidas na consolidação dos corpos em verde. As heterogeneidades do compacto resultam em variações locais do grau de contracção durante a sinterização e, além de impedirem a remoção total da porosidade provocam defeitos de sinterização, tais como empenos ou distorção da peça final.

1.6.3. Sinterização em presença de fase líquida

Tal como o nome indica, trata-se de um tipo de sinterização na presença de um líquido que forma um filme a rodear as partículas sólidas. A composição e temperatura são tais que ocorre formação de líquido em quantidade insuficiente para preencher por completo a fase porosa. No caso de o líquido ser insuficiente para preencher o espaço entre as partículas sólidas a sinterização envolverá alteração da forma inicial das partículas sólidas para que o espaço entre elas seja diminuído. A dissolução e reprecipitação do sólido na fase líquida conduzem à modificação e rearranjo da forma dos grãos e à obtenção de uma estrutura densa. Esta alteração de forma é promovida pela tensão superficial nas superfícies dos poros e pelas forças capilares exercidas pelos filmes líquidos que ocupam os espaços entre as partículas, ou seja, quando o líquido se forma e se espalha pelos poros da estrutura molha a superfície de partículas vizinhas, unindo-as pela acção das forças capilares. Neste sentido, pode dizer-se que fase líquida actua como uma força externa. (German, R., 1991).

A densificação durante a sinterização em fase líquida ocorre, comumente em três estágios após a formação do líquido: rearranjo, solução-precipitação e estágio final. A Figura 1-14 apresenta de uma forma resumida uma representação esquemática dos vários fenómenos que ocorrem durante estes três estágios, os quais são explicados em pormenor de seguida, na Secção 1.6.3.1.

Para que a sinterização em fase líquida seja eficiente existem alguns requisitos a ter em consideração: (1) boa molhabilidade do sólido pelo líquido, isto é, ângulo de contacto baixo; (2) o líquido deve ter solubilidade para o sólido; e (3) o transporte difusivo dos átomos de sólido dissolvidos no líquido deve ser suficientemente elevado para garantir rápida sinterização (Kwon O-H., 1991). Os aditivos de sinterização capazes de promoverem o aparecimento de fase líquida a baixas temperaturas são preferíveis devido às baixas energias de activação e elevadas difusividades baixando a temperatura de sinterização. Em geral, as temperaturas de fusão são boas indicadores das velocidades de

difusão. Os materiais com baixas temperaturas de fusão têm fracas ligações atômicas, o que permite uma rápida difusão dos átomos durante a sinterização.

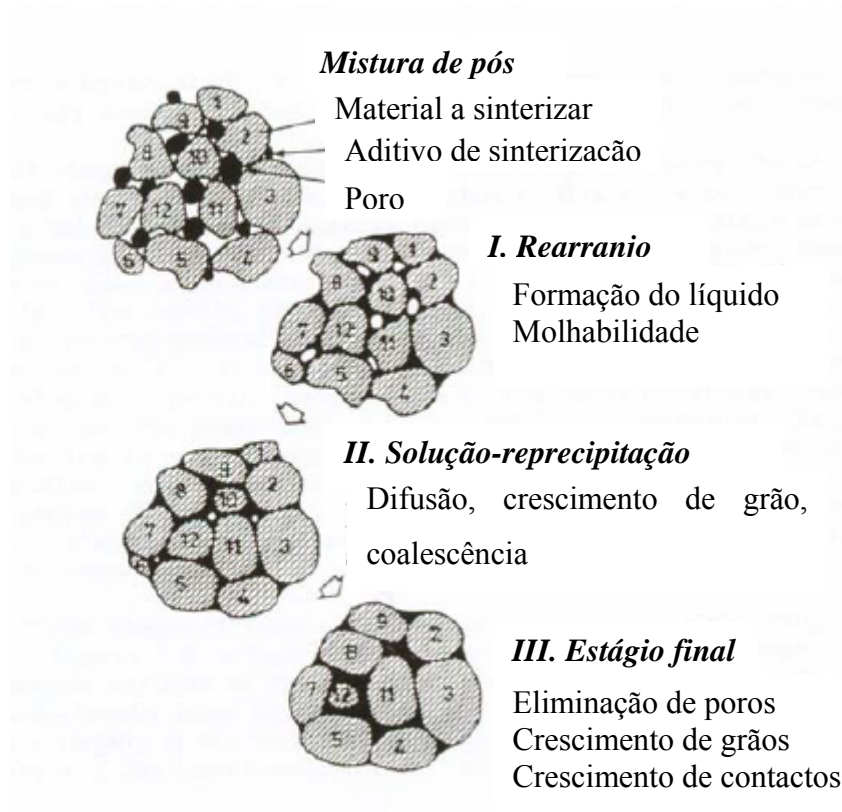


Figura 1-14 Representação esquemática dos estágios da sinterização em fase líquida envolvendo uma mistura de pós (Morisani, A.L., 2004).

1.6.3.1. Rearranjo

Neste primeiro estágio, após a formação do líquido ocorre uma rápida densificação devido às forças capilares geradas pela molhabilidade do líquido sobre as partículas sólidas, forçando-as umas contra as outras de forma a minimizar o volume total ocupado pelo corpo, causando redução da porosidade. Este estágio é caracterizado por uma elevada velocidade de densificação devido ao escoamento viscoso do líquido.

Se os pós apresentarem solubilidade considerável no estado sólido, pode ocorrer sinterização no estado sólido durante o aquecimento e, próximo da temperatura de formação do líquido, ocorrer sinterização activada, que se dá quando os pós reagem entre si baixando a energia de activação do sistema. Este fenómeno resulta no aumento da taxa de difusão entre os pós, favorecendo o processo de sinterização por meio da diminuição da temperatura e/ou do tempo de sinterização. A densificação por rearranjo acontecerá se a solubilidade do sólido no líquido for elevada, pois o líquido formado penetrará entre os contactos sólido-sólido (colos) dissolvendo-os e portanto, favorecendo o seu rearranjo.

Kingery (Kingery, W.D, 1959) foi o primeiro a postular um modelo analítico para o estágio do rearranjo das partículas, onde a retracção linear é dada por (equação [1-19]):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \cong t^{1+y} \quad [1-19]$$

onde $\Delta L/L_0$ é a taxa de retracção linear, $\Delta V/V_0$ é a taxa de retracção volumétrica, t é o tempo de sinterização e $(1+y)$ corrige as mudanças na viscosidade e na força capilar durante o rearranjo. Este expoente possui um valor ligeiramente acima da unidade, sendo 1,3 uma boa aproximação na maior parte dos sistemas (German, R.M., 1991). No entanto, este modelo assume que o estágio de rearranjo depende apenas do tempo de sinterização. Mais tarde, German (German R.M., 1996) mostrou que as etapas mais significativas no estágio de rearranjo são a formação de líquido e o seu espalhamento e molhabilidade sobre os grãos sólidos da matriz. Neste caso, a taxa de retracção linear é dada por (equação [1-20]):

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = \frac{\Delta P W}{2r_s \eta_L} \quad [1-20]$$

onde ΔP é a pressão capilar, W é a espessura do filme de líquido, r_s é o raio da partícula sólida e η_L é a viscosidade do líquido. Em geral, as taxas de retracção medidas experimentalmente são mais baixas do que as calculadas por esta equação, indicando que o espalhamento e a penetração do líquido pela microestrutura são as etapas limitantes do processo de sinterização assistida por fase líquida.

A fracção volúmica de líquido é também um factor importante no estágio de rearranjo. Quando a fracção volúmica de líquido é elevada, é possível obter densificação completa apenas por rearranjo das partículas. Contrariamente, quando a fracção volúmica de líquido é baixa, são necessários os processos de solução-reprecipitação para se obter densificação completa do material.

1.6.3.2. Solução-reprecipitação

Após o estágio de rearranjo se ainda remanescer alguma porosidade, esta só poderá ser eliminada por solução/precipitação das partículas sólidas alterando consequentemente, a forma das partículas. Este estágio, também conhecido como estágio intermediário, depende da solubilidade do sólido no líquido, uma vez que a taxa de densificação depende da taxa de transporte de matéria através do líquido (Mortensen, A., 1997). Este estágio é caracterizado pelos seguintes fenómenos: densificação, acomodação da forma dos grãos, coalescência, eliminação de poros e coalescência de colos. A Figura 1-15 mostra o esquema dos possíveis mecanismos que podem ocorrer ao longo deste estágio.

O mecanismo de densificação por coalescência persiste até que o colo atinja uma condição de equilíbrio definida pelo tamanho de grão e o ângulo de contacto. O segundo mecanismo envolve a dissolução de pequenos grãos e reprecipitação sobre os grãos maiores. Neste caso, ocorre um reempacotamento dos grãos, que resulta num preenchimento mais eficiente dos espaços vazios, por onde o líquido pode preencher os poros restantes. O terceiro mecanismo envolve o crescimento de colo, que segue o mesmo desenvolvimento teórico do estágio inicial da sinterização no estado sólido.

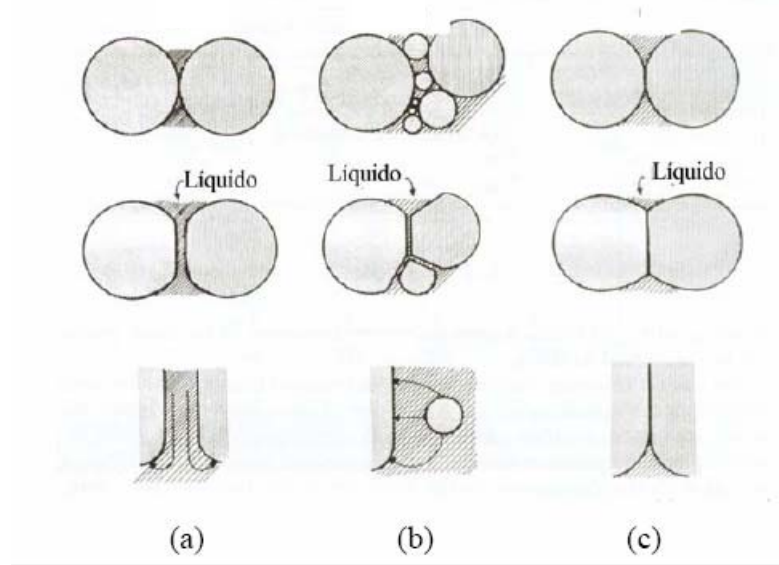


Figura 1-15 Mecanismos de formação e crescimento de colos durante o estágio intermédio: (a) coalescência, (b) dissolução de grãos finos, e (c) difusão no estado sólido (Molisani, A.L., 2004).

Os mecanismos de transporte de matéria que podem actuar no estágio intermédio são a difusão e a reacção na interface. Supondo-se o modelo de duas esferas onde o transporte de matéria seja controlado por difusão, a retracção durante este estágio pode ser dada por (equação [1-21]):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{6B_2 W D_L C_0 \gamma_{LV} V_0}{B_1 RT} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad [1-21]$$

No caso do transporte ser controlado por reacção na interface, a retracção linear durante o estágio intermediário pode ser escrita da seguinte forma (equação [1-22]):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{2B_3 B_2 C_0 \gamma_{LV} V_0}{B_1 RT} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-1} t^{\frac{1}{2}} \quad [1-22]$$

onde $\Delta L/L_0$ é a taxa de retracção linear, $\Delta V/V_0$ é a taxa de retracção volumétrica, B_1 , B_2 e B_3 são constantes geométricas, D_L é o coeficiente de difusão no líquido, C_0 é a solubilidade do sólido no líquido, V_0 é o volume molar de material dissolvido, r é o raio da partícula inicial, t é o tempo, W é a espessura da camada de líquido entre as partículas, γ_{LV} é a energia superficial do líquido-vapor, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

1.6.3.3. Estágio Final

O processo de solução-reprecipitação, iniciado no estágio intermédio, continua durante o estágio final da sinterização assistida por fase líquida. Neste estágio, a taxa de densificação pode ser escrita da seguinte forma (equação [1-23]):

$$\frac{dp}{dt} = \frac{12D_L C_0 \Omega}{KT\Phi^2} \left(\frac{\xi}{\xi + 1} \right) \quad [1-23]$$

onde dp/dt é a taxa de densificação, D_L é o coeficiente de difusão no líquido, C_0 é a solubilidade do sólido no líquido, Ω é o volume atómico, Φ é o diâmetro da partícula, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. O termo geométrico (ξ) depende do tamanho de grão (G), tamanho de poro (r_p) e do número de poros por unidade de volume (N_v), sendo descrito de acordo com a equação seguinte:

$$\xi = \frac{\pi}{6} N_v \Phi^2 r_p \quad [1-24]$$

Os mecanismos propostos para a eliminação de poros isolados são a coalescência (Mortensen, A. 1997) e o preenchimento de poros (Lee, S.-M., 1998). Este último baseia-se na eliminação dos poros em função do crescimento de grão, que promove a migração do líquido para a superfície dos poros. Este efeito causa a molhabilidade da superfície dos poros pelo líquido fazendo com que os grãos cresçam em direcção ao centro dos poros.

Embora o crescimento de grão seja mais lento quando causado pela coalescência dos grãos, se a fracção volumétrica de líquido no compacto for baixa, este pode ser essencial durante o estágio final da sinterização em fase líquida.

1.6.3.4. Influência do ângulo de contacto na molhabilidade

Após a formação do líquido, a microestrutura do material consiste numa fase sólida, numa fase líquida e em fases na forma de vapor. O ângulo de contacto representa um balanço metaestável entre as energias interfaciais nas várias fases, sendo que para o líquido molhar o sólido, a energia livre total deve diminuir. O contraste entre *boa molhabilidade* e *fraca molhabilidade* da fase sólida pela líquida está representado esquematicamente na Figura 1-16.

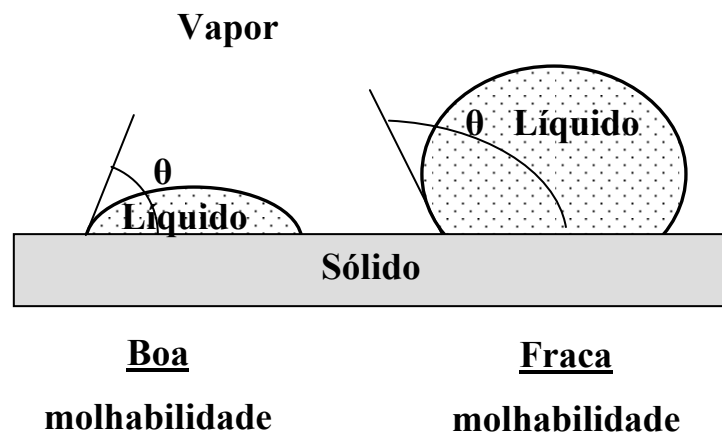


Figura 1-16 Representação geométrica das condições de equilíbrio sólido-líquido-vapor para situações de boa e fraca molhabilidade.

O grau de molhabilidade é caracterizado pelo ângulo de contacto, θ , formado entre o sólido e o líquido, cuja magnitude depende do balanço das três energias superficiais. Para o ponto de contacto sólido-líquido-vapor, o balanço dos três vectores é dado por (equação [1-25]):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad [1-25]$$

onde, S, L e V, representa sólido, líquido e vapor, respectivamente.

Os factores que influenciam directamente o ângulo de contacto são as impurezas presentes à superfície e a temperatura, sendo que elevadas temperaturas reduzem o ângulo de contacto devido ao aumento da solubilidade.

O líquido molhante ocupa normalmente as posições de menor energia fluindo preferencialmente para as regiões capilares de menores dimensões que possuem maior energia por unidade de volume, deixando os poros maiores vazios. No caso de estarmos perante uma condição de boa molhabilidade, quando a fase líquida é insuficiente para preencher todos os poros, o líquido existente obriga à junção das partículas sólidas para minimizar a energia, originando densificação por rearranjo. Contrariamente, quando estamos perante uma situação de fraca molhabilidade significa que a presença do líquido à superfície do sólido não é favorável. Na sinterização em fase líquida a fraca molhabilidade do líquido causa aumento de volume do compacto e pode possivelmente extrair líquido a partir da superfície dos poros.

1.6.3.5. Crescimento de grão

Para a grande maioria dos sistemas sinterizados em presença de fase líquida, o crescimento de grão ocorre em paralelo com a densificação e domina o estágio final da sinterização. A força motriz para o crescimento de grão é a redução da energia interfacial na interface sólido-líquido. O crescimento de grão pode ser normal ou anormal. Supondo-se inicialmente uma distribuição modal do tamanho de grão, o crescimento normal é caracterizado por um aumento do tamanho médio dos grãos, enquanto a distribuição do tamanho de grão permanece idêntica à distribuição modal inicial. No caso do crescimento

anormal de grão, a distribuição de tamanho de grão passa de modal a bimodal ou sofre um alargamento.

Os grãos de pequenas dimensões são mais facilmente solúveis no líquido do que os grãos de maiores dimensões, originando um aumento de tamanho dos grãos maiores e o desaparecimento dos grãos mais pequenos. A taxa de movimentação do contorno de grão (V) depende do potencial termodinâmico de curvatura do contorno de grão (F) e da mobilidade do contorno de grão (M_b), sendo expressa por (equação [1-26]):

$$V = M_b F \quad [1-26]$$

O potencial termodinâmico de curvatura do contorno de grão (F) pode ser expresso da seguinte forma (equação [1-27]):

$$F = \gamma S_v \approx \gamma \left(\frac{3}{Q} \right) \quad [1-27]$$

sendo γ a energia interfacial, S_v a área de contorno por unidade de volume e Q o tamanho de grão.

A taxa de crescimento de grão (dQ/dt) pode ser escrita da seguinte forma, (equação [1-28]):

$$\frac{dQ}{dt} = 2V = 2M_b F = \frac{M_b \gamma}{Q} \quad [1-28]$$

Integrando a equação anterior obtém-se:

$$Q^2 - Q_0^2 = 2M_b \gamma t \quad 1-29$$

onde Q_0 corresponde ao tamanho de grão no tempo t_0 .

Esta equação é conhecida na literatura como a lei parabólica do crescimento de grão. Experimentalmente é mostrado que a taxa de crescimento de grão é menor que a prevista pela equação anterior, devido à influência de determinados factores tais como, presença de poros, inclusões e solutos que inibem o crescimento dos contornos (German, R.M., 1996).

1.6.4. A sinterização do AlN

O Nitreto de Alumínio (AlN) é um material cerâmico que possui ligações covalentes entre os átomos formando uma estrutura hexagonal típica da wurtzite como se representa na Figura 1-17, com os seguintes parâmetros de rede: $a=b=3,1114 \text{ \AA}$ e $c=4,9792 \text{ \AA}$ (Kohn, J.A., 1956). A energia livre de formação para defeitos pontuais neste material é elevada, sendo o movimento atómico restrito no AlN puro.

Por estes motivos a sinterização do AlN é geralmente efectuada com o auxílio de pressão externa tal como, prensagem a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) ou com aditivos químicos que ajudam a ultrapassar a barreira de energia inerente a este processo. Além do tipo de sinterização efectuada existem outros factores que interferem na densificação do AlN, tais como, o tamanho de partícula, a presença de oxigénio à superfície dos pós, temperatura e atmosfera de sinterização.

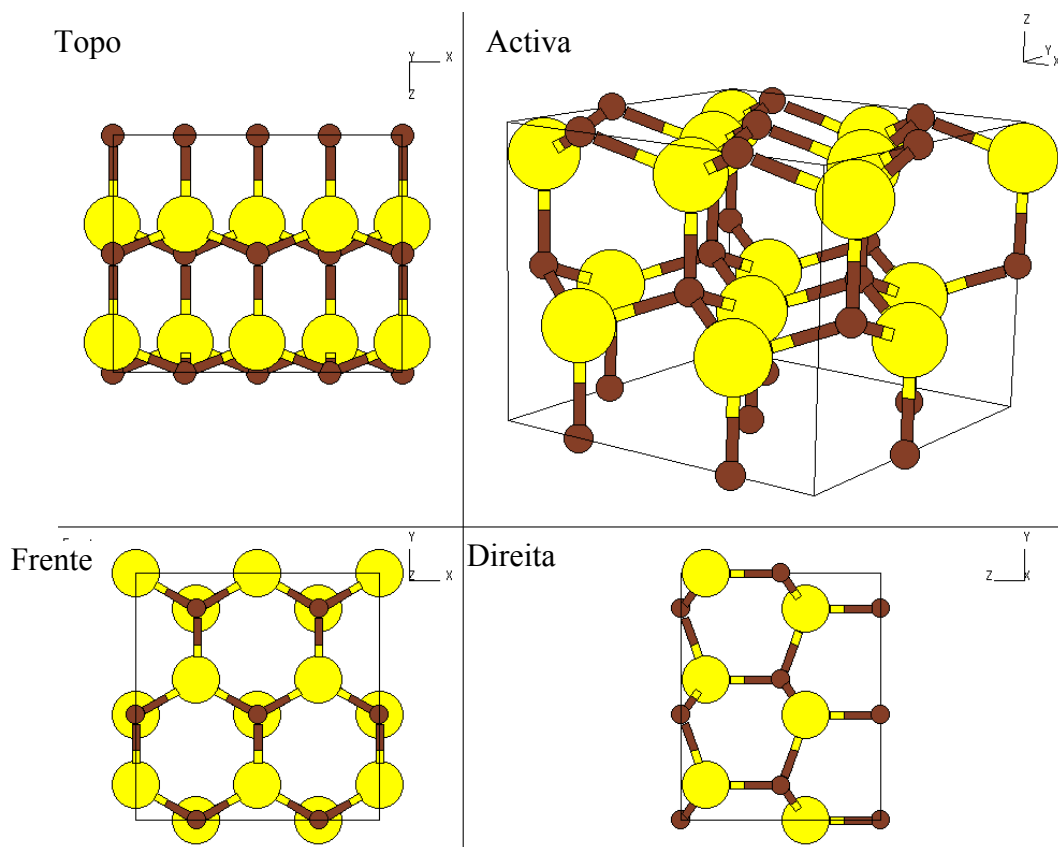


Figura 1-17 Estrutura da wurtzite vista de diferentes ângulos³.

A dependência do tamanho de partícula na cinética de sinterização do AlN foi investigada por Komeya e Inoue (Komeya, K., 1969), onde foi estabelecido que no caso de partículas finas ($<1 \mu\text{m}$) a difusão na fronteira de grão é dominante e a velocidade de densificação é elevada.

Apesar de não existirem na literatura muitos estudos quanto à influência da atmosfera de sinterização, é normalmente usada uma atmosfera inerte ou vácuo, na sinterização do AlN, sendo o azoto o gás mais utilizado. O forno utilizado na maioria dos casos apresenta um elemento de grafite, pelo que a atmosfera envolvente apresenta uma pressão parcial de

³ Imagem retirada do site: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b4.html>

monóxido de carbono (CO). Esta atmosfera parcialmente redutora pode ser prejudicial para a densificação do AlN, uma vez que a redução dos aditivos óxidos e/ou da camada de óxido presente à superfície do pó, pode originar a formação de uma quantidade insuficiente de líquido para que o processo de sinterização em presença de fase líquida opere (Lee S.-M., 1991; Nakamatsu, T., 1999). Por outro lado, a utilização de uma atmosfera parcialmente redutora controlada, leva à diminuição do teor de oxigénio de forma a reter o suficiente para a formação do líquido, possibilitando a preparação de AlN sinterizado com valores elevados de condutividade térmica. Os autores Prochazka e Bobik (Prochazka G.W., 1980) sinterizaram AlN puro e com aditivos em forno com elemento de molibdénio em atmosfera de azoto ou argon e não observaram diferenças significativas no comportamento de densificação. Porém, quando sinterizaram num forno com elemento de grafite, seguindo os mesmos parâmetros, observaram pouca densificação principalmente na periferia dos corpos sinterizados. Com o intuito de se evitar o uso de uma atmosfera fortemente redutora, os corpos de AlN são normalmente embebidos numa cama de pó de AlN ou de misturas de AlN/BN e sinterizados em cadinhos de grafite ou de nitreto de boro, BN (Lee S.-M., 1991).

1.6.4.1. Sinterização por prensagem a quente (HP) e sinterização por prensagem isostática a quente (HIP)

No caso de materiais com fraca sinterabilidade é comum recorrer-se ao auxílio de uma pressão externa que pode ser aplicada uniaxialmente (prensagem a quente – HP), ou em todas as direcções (prensagem isostática a quente – HIP). O objectivo é promover a densificação a baixas temperaturas quando comparadas com as que seriam necessárias sem o auxílio de pressão e melhorar as propriedades mecânicas, eléctricas e ópticas, etc. Enloe et al. (Enloe, J.H., 1991) sinterizaram pós de AlN com diferentes teores de oxigénio superficial com e sem pressão na gama de temperaturas entre 1600-2000°C, tendo observado que na ausência de pressão externa nenhuma das amostras apresentou densidades superiores a 70%. Contrariamente, pós de AlN com teores de oxigénio na ordem de 1-2 wt.% e áreas superficiais específicas de 2-4 m²/g apresentaram elevada densidade após prensagem a quente a 1700°C a 20 MPa de pressão externa.

Kozo Ishizaki et al. (Ishizaki, K., 1989) estudaram a influência do oxigénio durante a sinterização do AlN na presença de aditivos usando sinterização normal a temperaturas entre 1500°C e 1800°C (em forno de grafite em atmosfera de azoto) e com sinterização com pressão isostática a quente (HIP) na mesma gama de temperaturas durante 1 h com 60 MPa de pressão. Os autores verificaram que o conteúdo de oxigénio na sinterização normal do AlN diminuiu com o aumento das temperaturas de sinterização enquanto que no AlN sinterizado com HIP o conteúdo de oxigénio se manteve constante. Os autores concluíram que as reacções que originam a diminuição da quantidade de oxigénio ocorriam no caso da sinterização normal e não na sinterização com pressão. A temperatura de reacção aumenta com o aumento da pressão de gás, implicando a não ocorrência destas reacções no caso das amostras encapsuladas e sinterizadas em HIP.

1.6.4.2. Sinterização na presença de aditivos

Embora o uso das técnicas de HP e HIP permita densificar o AlN na ausência de aditivos de sinterização, a obtenção de AlN com elevadas condutividades térmicas ($100\text{--}250\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$) requer a presença de aditivos de sinterização.

Os aditivos de sinterização são usados para produzir fase líquida, ajudando no processo de difusão dos iões, que no AlN é dificultado pela presença das ligações covalentes. Como foi mencionado anteriormente, a fase líquida promove a densificação por diversos mecanismos: molhabilidade, fluxo de líquido, rearranjo das partículas e transporte de massa no líquido por solução-reprecipitação. No caso do AlN, devido às reacções de hidrólise que ocorrem à superfície resultantes do contacto com a humidade do meio ambiente, este contém uma camada superficial rica em óxido de alumínio. A natureza desta camada foi intensivamente estudada (Slack, G.A., 1976; Ponthieu, E., 1991), tendo sido caracterizada como uma camada amorfa de Al_2O_3 ou com diferentes graus de hidratação: boemite, AlOOH , ou baierite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. A composição da camada superficial deve ser tida em conta aquando da selecção dos aditivos de sinterização. Os critérios mais importantes a considerar nesta escolha são: (i) a não formação de fases novas ou de soluções sólidas com

o AlN; (ii) a formação da fase líquida entre os aditivos e a alumina superficial deve ocorrer a temperaturas inferiores à temperatura de sinterização de modo a permitir a sublimação ou a evaporação de todos os compostos indesejáveis abaixo da temperatura de sinterização.

Os aditivos mais referidos na literatura para a sinterização do AlN são ítria (Y_2O_3) (Virkar, A.V. 1989; Lee, S.-M., 1991; Buhr, H., 1991; Baranda, P.S., 1994), fluoretos (CaF_2 , YF_3) (Liu, Y., 1999; Qiao, L. 2003; Gross, G.M., 1998), compostos que contêm cálcio (CaCO_3 , CaO , CaC_2) (Enloe, J.H., 1991; Jarrige, J., 1993; Watari, K., 1996; Kurokawa, Y., 1988; Molisani, A.L., 2004), e compostos de terras raras (Virkar, A.V., 1989; VanDamme, N.S., 1989). A Tabela 1-2 resume os aditivos de sinterização mais usados na sinterização do AlN mencionados pela literatura, as respectivas quantidades, bem como as propriedades finais encontradas (densidade e condutividade térmica) para temperaturas de sinterização superiores a 1800°C.

O aditivo de sinterização mais comumente usado é, de facto, a ítria, permitindo obter materiais cerâmicos à base de AlN com condutividades térmicas bastante elevadas. Virkar (Virkar A.V., 1989) estudou o efeito de vários aditivos de sinterização, tais como, Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO , BaO , e MgO , na termodinâmica e na cinética de remoção do oxigénio presente no AlN e, consequentemente na condutividade térmica. As amostras foram sinterizadas em fornos de grafite em atmosfera de azoto, a 1850°C durante tempos de patamar diferentes que se prolongaram até num máximo de 1000 min. (≈ 16 h). Os autores verificaram que a condutividade térmica aumentava com a quantidade de aditivo e com o tempo de patamar. Usando 8-wt.% de Y_2O_3 como aditivo, a condutividade aumentou de $70 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $183 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ao fim de patamares de 1 min. ou de 1000 min., respectivamente, à temperatura de sinterização (1850°C). Os aditivos que deram origem ao material com condutividades térmicas mais baixas foram o MgO e BaO , 63 e $83 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente, com 6 h de patamar.

Tabela 1-2 Densidade e condutividade térmica de materiais cerâmicos à base de AlN sinterizados com diferentes aditivos em fornos de grafite a temperaturas acima de 1800°C.

<i>Aditivo</i>	<i>Quantidade (wt%)</i>	<i>Densidade (% TD)</i>	<i>Condutividade térmica (W m⁻¹ K⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
Y₂O₃	2	99	151	Virkar, A.V., 1989
Y₂O₃	4	100	170	Lee, R.-R., 1991
Y₂O₃	4	---	185	Buhr, H., 1993
Y₂O₃	3-5	100	160	Baranda, P.S., 1994
Y₂O₃	4	---	154	Yu, Y.-D., 2002
CaC₂	2	100	180	Kurokawa, Y., 1988
CaC₂	4	100	155	Kurokawa, Y., 1988
CaO	2	98,9	137	Virkar, A.V., 1989
CaCO₃	3,5	100	---	Molisani, A.L., 1994; 1995.
YF₃	5	100	200	Hundere, A.M., 1996
YF₃	3	---	160	Hundere, A.M., 1997
Sm₂O₃	8	100	108	Xu, X., 2003
Dy₂O₃	2	98,6	160	Virkar, A.V., 1989
Yb₂O₃	2	97,9	147	Virkar, A.V., 1989
Eu₂O₃	1-4	98	---	Virkar, A.V., 1989

A variação da condutividade térmica com o tipo e quantidade de aditivo usado foi explicada com base nas fases secundárias formadas, ou seja, na termodinâmica de remoção do oxigênio. No caso particular das amostras dopadas com CaO que apresentam condutividades térmicas bastante superiores (137 W m⁻¹ K⁻¹) às amostras dopadas com MgO (63 W m⁻¹ K⁻¹), esta diferença é explicada com base na energia livre de formação do CaAl₂O₄, ΔG° , que é menor do que a energia livre de formação do MgAl₂O₄. Assim, quanto maior for $|\Delta G^\circ|$ com $\Delta G^\circ < 0$, maior é o valor da condutividade térmica resultante. Para o mesmo aditivo, o aumento da condutividade térmica com o aumento do tempo de patamar à temperatura de sinterização é explicado com base na remoção do oxigênio a partir da rede cristalina e das fronteiras de grão do AlN.

Posteriormente, em 1991, Ran-Rong Lee, (Lee, R-R, 1991) mostrou a influência de variados factores na condutividade térmica do AlN, tais como, diferentes condições de sinterização, usando cadinhos e camas de pós de diferentes naturezas (grafite e BN), qualidade dos pós, ou seja quantidade de oxigénio presente à superfície, tempos de sinterização e adição de pequenas quantidades de carbono. Os aditivos testados foram Y_2O_3 e YF_3 e as amostras sinterizadas a $1820^\circ C$ entre 2-6 h de patamar. Os autores obtiveram amostras com densidades entre 3,18 e $3,30\text{ g/cm}^3$ e condutividades térmicas desde 88 a $193\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ dependendo das condições usadas, nomeadamente da razão entre Y/Al. Quando esta razão era baixa a amostra apresentava elevado nível de oxigénio, diminuindo consequentemente a condutividade térmica. Os autores concluíram também que a adição de pequenas quantidades de carbono (0,5-wt.%) era benéfica para a remoção do oxigénio, uma vez que reagia com parte da alumina presente à superfície dos pós de AlN, melhorando a condutividade térmica. No entanto, os autores alertaram que a presença de elevadas quantidades deste aditivo capazes de reagir e de consumir com toda a alumina superficial poderão ser prejudiciais por evitarem a formação de fase líquida necessária para a sinterização.

Buhr et al. (Buhr, H., 1993) analisou a condutividade térmica, microestrutura e conteúdo de oxigénio em amostras de AlN sinterizadas na presença de Y_2O_3 a $1800^\circ C$ em forno de grafite ou molibdénio. Para as microestruturas obtidas, os autores apresentaram um modelo que permite o cálculo da condutividade térmica em função da quantidade de oxigénio dissolvido na rede cristalina do AlN e em função dos parâmetros microestruturais (quantidade de fases secundárias e sua espessura entre os grãos de AlN). Os autores concluíram que os valores da condutividade térmica calculados e medidos experimentalmente estavam fortemente dependentes do oxigénio dissolvido na rede cristalina do AlN. Referiram ainda que, as fases secundárias localizadas à superfície dos grãos diminuem drasticamente a condutividade térmica se a sua espessura for elevada ou, por outro lado, se a sua condutividade térmica for baixa ($< 1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$).

Seguindo a mesma linha de pensamento, Baranda et al. (Baranda, P.S., 1994) estudaram o efeito de diferentes quantidades de ítria na condutividade térmica do AlN. Os autores

verificaram que quantidades entre 3-5-wt.% permitiam obter valores de condutividade térmica da ordem de $160 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, enquanto que adições acima de 5-wt.% conduziam à diminuição dos valores da condutividade térmica. Este facto foi atribuído ao aumento da fracção volúmica de fases secundárias à base de ítrio-alumínio, que possuem baixas condutividades térmicas.

Recentemente, Yu et al. (Yu Y.-D., 2002) sinterizaram amostras de AlN na presença de 0,8-wt.% e 3,9-wt.% Y_2O_3 em cadinhos de BN ou de grafite, respectivamente. As amostras foram sinterizadas em forno de grafite a 1880°C durante 2 h. A amostra contendo 0,8-wt.% Y_2O_3 e sinterizada em cadinho de BN apresentou uma condutividade térmica de $91 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, enquanto que a amostra com 3,9-wt.% Y_2O_3 sinterizada em cadinho de grafite apresentou uma condutividade térmica de $154 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Mais uma vez, os autores concluíram que a presença de fases secundárias ao longo das fronteiras de grão eram as responsáveis pela diminuição da condutividade térmica. A presença destas fases impede a conexão entre os grãos de AlN evitando a passagem dos fonões, diminuindo assim a condutividade térmica.

Além da ítria, outros aditivos bastante usados na sinterização do AlN são os compostos que contêm cálcio. Kurokawa et al. (Kurokawa, Y., 1988) estudaram o efeito de vários aditivos, entre eles, Y_2O_3 , CaO e CaC_2 na condutividade térmica de amostras sinterizadas por prensagem a quente a 1800°C durante 2 h. Os autores concluíram que adições de pequenas quantidades de CaC_2 no sistema Y_2O_3 e CaO melhoram os valores de condutividade térmica, tendo sido obtidas amostras com $180 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Recentemente, Molisani (Molisani, A.L., 1994, 1995) apresentou uma tese de mestrado sobre a sinterização do AlN com compostos contendo cálcio. O autor estudou o efeito de diferentes quantidades de CaCO_3 (0,9-13,5 wt.%) e sinterizou amostras a diferentes temperaturas (1600°C - 2000°C) com o objectivo de verificar o efeito destes parâmetros na densificação, microestrutura e natureza das fases secundárias formadas. O autor concluiu que existem dois aspectos microestruturais determinantes da densificação do AlN na presença deste aditivo, nomeadamente, a evolução das fases secundárias e a formação de poros largos. A adição de CaCO_3 em quantidades tais que permitam a formação de aluminatos de cálcio

ricos preferencialmente em CaO, promove a densificação a temperaturas inferiores quando comparadas com fases de aluminatos de cálcio ricas em Al_2O_3 . Embora o autor tenha conseguido obter amostras de AlN completamente densas, não foram apresentados quaisquer resultados alusivos à condutividade térmica das mesmas.

Uma vez que o oxigénio existente à superfície dos grãos ou dissolvido na rede cristalina do AlN é o factor essencial da deterioração da condutividade térmica deste material, os estudos mais recentes têm sido direccionados na tentativa de diminuir tanto quanto possível este componente no pó original. Além dos cuidados no armazenamento dos pós, a utilização de aditivos de sinterização que não contenham oxigénio na sua composição também têm sido considerados. Os compostos à base de fluoretos têm sido os mais estudados (Gross, G.M, 1998; Liu, Y., 1999; Qiao, L., 2003). Hundere et. al. (Hundere, A. M., 1996) estudaram o efeito de YF_3 na redução das fases secundárias contendo Al-Y-O, tendo verificado que as fases secundárias formadas se tornavam mais ricas em ítrio (Y_2O_3 ou YN) por várias razões: (i) aumento da quantidade de YF_3 adicionada, (ii) redução da distância entre as amostras de AlN e a fonte de grafite e (iii) aumento da velocidade de difusão das espécies gasosas (Al_2O , CO e CO_2) através da cama de pó. Sinterizando a 1880°C durante 6 h na presença de 5-wt.% de YF_3 , os autores obtiveram amostras de AlN com condutividades térmicas na ordem de $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Mais tarde, o mesmo autor (Hundere, A.M., 1997) apresentou outro trabalho com os resultados do desenvolvimento microestrutural, onde aprofundou o efeito da molhabilidade das fases secundárias no crescimento de grão. Os autores concluíram que a molhabilidade dos grãos de AlN pelas fases secundárias dependia mais fortemente do conteúdo de impurezas de oxigénio à superfície dos grãos de AlN e não tanto da natureza das fases formadas. Por outro lado, o crescimento de grão era também influenciado pela capacidade de molhagem das fases secundárias, a qual por sua vez era determinada pela contiguidade das amostras. Em condições de boa molhabilidade o mecanismo de crescimento de grão era controlado por difusão. Por outro lado, condições de fraca molhabilidade resultavam em velocidade de crescimento de grão praticamente independentes da quantidade de fase

secundária presente na microestrutura, uma vez que a área de contacto sólido-líquido era reduzida.

1.6.4.3. Condutividade térmica e o efeito do oxigénio

O desenvolvimento microestrutural dos cerâmicos à base de AlN depende de muitos parâmetros de processamento, tais como, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera, tipo de forno, pressão, natureza e quantidade de aditivos de sinterização e quantidade de oxigénio à superfície dos pós. A temperatura e o tempo de sinterização influenciam o crescimento de grão, a quantidade e distribuição das fases secundárias, como foi já demonstrado.

Pode dizer-se que o AlN é um dos poucos sólidos não metálicos que apresenta elevada condutividade térmica. O mecanismo de condução térmica em materiais cerâmicos electricamente isolantes, como o AlN, ocorre por propagação de fonões através da rede cristalina. A condutividade térmica de um material cerâmico sem aditivos varia de 50 a 85 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Esta diferença de valores relativamente à condutividade de um monocristal de AlN ($320 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) deve-se à oxidação da superfície do pó quando exposto ao meio ambiente. A qualidade dos pós iniciais, ou seja, a quantidade de oxigénio presente à superfície, mesmo antes do seu processamento é importante para a qualidade das peças finais. A natureza química e a concentração de impurezas presentes no pó podem ser também dependentes do método de síntese ou de obtenção do mesmo.

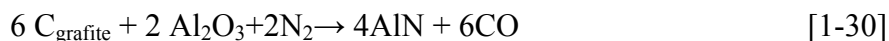
O AlN pode ser sintetizado por uma grande variedade de métodos, entre eles a nitridação directa, a redução carbotérmica, deposição química em fase de vapor e pirólise polimérica. No entanto, os métodos comerciais mais comuns são a nitridação directa do alumínio metálico em atmosfera de N_2 ou NH_3 e a redução carbotérmica da alumina (Knudsen, A.K., 1995; Sakurai, T., 2006; Wei, P., 1999). Neste último caso, a obtenção de um pó de AlN puro depende fortemente das propriedades da matéria-prima inicial (Al_2O_3) e das condições do processo que devem ser escolhidas apropriadamente. Os elevados gastos de

energia e tempo requeridos na síntese de AlN por redução carbotérmica resultam em elevados custos de fabrico, contrariamente à nitridação directa que envolve menores consumos de energia e de tempo. A nitridação directa do alumínio metálico é uma reacção tipicamente exotérmica que envolve o aquecimento do pó de alumínio na presença de azoto a temperaturas acima de 1200°C.

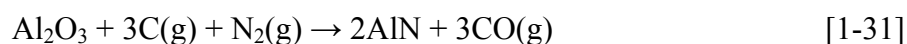
Durante a sinterização, o oxigénio presente na forma de óxido e/ou hidróxido de alumínio na superfície do pó entra em solução sólida na rede cristalina do AlN, diminuindo drasticamente a sua condutividade térmica. Os átomos de oxigénio entram na rede cristalina ocupando os sítios dos átomos de azoto, formando lacunas de alumínio na rede devido à compensação de carga entre os elementos químicos. Estas lacunas provocam a dispersão dos fonões, diminuindo a condutividade térmica. Outros factores que causam a dispersão dos fonões são os defeitos na estrutura, presença de fases secundárias, poros e contornos de grão (Berger, A., 1991; Gorzawski, G., 1995).

Quando o AlN é densificado na presença de aditivos de sinterização, a fase líquida torna-se rica em oxigénio enquanto a quantidade de oxigénio presente na rede cristalina do AlN é reduzida. Estas duas fontes de oxigénio, presente na rede cristalina e nas fases secundárias, têm diferentes influências na condutividade térmica. A literatura refere reacções químicas que tentam explicar a redução do oxigénio durante a sinterização do AlN, quer pela presença de carbono sólido proveniente do forno ou na forma de gás na atmosfera, tais como as que se apresentam de seguida:

(1) Reacção no estado sólido entre o AlN, as fases secundárias presentes e o cadinho de grafite (equação [1-30]):



(2) Reacção entre o carbono gasoso e o AlN/fases secundárias (equação [1-31])



(3) Evaporação de Al₂O ou das fases Al-Y-O.

Capítulo 2

Tratamento superficial dos pós de AlN

2 Tratamento superficial dos pós de AlN

2.1. Introdução

O processamento de materiais cerâmicos por via coloidal é de primordial importância no fabrico de formas complexas, no melhoramento da fiabilidade dos corpos cerâmicos e na redução dos custos de produção, sendo o meio aquoso o mais atractivo. Contudo, tal como foi referido no Capítulo 1 (Secção 1.1), o AlN tende a hidrolisar rapidamente em contacto com moléculas de água, razão porque o processamento industrial de materiais cerâmicos à base de AlN envolve a dispersão dos pós em líquidos orgânicos (etanol, propanol, metiletilcetona, etc.). A reactividade do AlN com a água impõe cuidados no armazenamento e manuseamento dos pós de modo a evitar ou minimizar o seu contacto com a humidade atmosférica. Com efeito, das reacções de hidrólise resulta sempre um enriquecimento da superfície das partículas em oxigénio, que deteriora a condutividade térmica, e um característico intenso cheiro a amónia. Estas limitações relativas ao armazenamento, manuseamento e aos meios de dispersão dos pós poderiam ser ultrapassadas com a obtenção de pós de AlN resistentes à reacção de hidrólise. Isso tornaria possível o uso da água como meio de dispersão na preparação de suspensões para o processamento coloidal ou para as operações de granulação de pós para a prensagem a seco a partir das suspensões (atomização, aspersão-congelamento-liofilização), com enormes benefícios económicos, de saúde e de segurança no trabalho. Para além destes benefícios, a viabilização do processamento do AlN em meio aquoso representaria um progresso científico e tecnológico, com um impacto ambiental positivo. Isso requer a obtenção de pós que não reajam com a água, pelo menos durante o seu processamento.

Os primeiros estudos feitos com o objectivo de proteger as partículas do AlN em relação às reacções de hidrólise envolveram a adsorção de espécies hidrofóbicas de forma a repelirem a água. As espécies incluíam moléculas orgânicas à base de ácidos carboxílicos sendo adsorvidas à superfície das partículas de AlN através da parte polar, formando a cadeia

apolar a camada hidrofóbica, protectora das reacções de hidrólise. Por exemplo, Egashira et al. (Egashira M., 1991) estudaram o efeito da adsorção de moléculas como a dodecilamina, álcool cetílico e o ácido esteárico na prevenção da hidrólise do AlN. O tratamento superficial dos pós de AlN era feito a partir de um meio orgânico (benzeno desidratado). Os autores concluíram que o ácido esteárico era o mais efectivo na prevenção das reacções de hidrólise em meio aquoso por tempos de contacto até 72 h. Contudo, os autores verificaram que a dispersão do pó de AlN assim tratado era problemática e que a preparação de suspensões requeria o uso de agentes molhantes (surfactantes), não tendo sido apresentados quaisquer dados relativos a concentrações de sólidos ou a propriedades de corpos em verde preparados a partir dessas suspensões. Mais tarde, o mesmo autor (Egashira M., 1994) estudou o efeito de vários ácidos carboxílicos na supressão da hidrólise do AlN tendo verificado que a estabilidade química do pó em meio aquoso aumentava com o aumento do número de carbonos da cadeia. O autor concluiu mais uma vez que o ácido esteárico era o que permitia obter o melhor compromisso entre supressão da hidrólise e condutividade térmica do produto final.

Seguindo a mesma linha de pensamento, isto é, o uso de substâncias orgânicas na protecção da superfície do AlN contra a hidrólise, Shan e os seus colaboradores (Shan, H.B., 1999) mostraram que a resistência do pó de AlN em meio aquoso aumentava quando se recobriam as superfícies das partículas com ácido oleico e 8-hidroxiquinolina. Os pós tratados, embora não tenham apresentado reacção com a água a 40°C por um período de 70h a um valor constante de pH, quando se aumentou a temperatura para 65-80°C a hidrólise progredia rapidamente. Os autores concluíram que a supressão da hidrólise se devia à existência de um filme orgânico que formava uma barreira de difusão entre a água e a superfície das partículas de AlN, que era destruído a temperaturas elevadas.

Recentemente, Jon Binner et al. (Binner, J., 2005) efectuaram um estudo químico superficial num pó de AlN comercial tratado com um ácido ou éster orgânico à base de silicone. Os autores verificaram que o pó apresentava uma natureza hidrofóbica, derivada do tratamento superficial, não sendo suficiente para proteger o AlN das reacções de hidrólise. A resistência à hidrólise era melhorada pela adição de um agente surfactante que

se ligava às moléculas hidrofílicas livres da camada protectora formando-se uma estrutura mais densa que prevenia o acesso das moléculas de água à superfície do AlN.

No entanto, os modestos progressos, conseguidos pelos autores apresentados anteriormente, eram mitigados por algumas desvantagens óbvias tais como: (i) o uso de substâncias orgânicas inflamáveis e insalubres e (ii) a necessidade do uso de agentes molhantes de natureza orgânica ou inorgânica, devido à natureza hidrofóbica das partículas. Estes agentes tendem a originar a formação de espuma nas suspensões e a provocar defeitos nos corpos em verde consolidados a partir dessas suspensões, tais como poros de grandes dimensões. Por outro lado, a eficácia na supressão da hidrólise dependia da espessura da camada protectora.

Em alternativa, o revestimento da superfície das partículas através da adsorção química de espécies hidrofílicas, aniões de ácidos polipróticos tais como o ácido fosfórico, H_3PO_4 , ou o ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, a partir de soluções diluídas de ácidos fracamente dissociados, tem sido apontada como um meio eficaz de protecção dos pós de AlN contra a hidrólise por períodos relativamente longos de dias ou mesmo semanas (Kosmac, T., 1999; Fukumoto, S., 2000). A protecção da superfície do AlN através da formação de aluminofosfatos superficiais na presença de ácido fosfórico, H_3PO_4 , está patenteada desde há alguns anos (Uenishi, M., 1990; Kosmac, T., 1999).

Krnel et al. (Krnel K., 2000) mostraram a reactividade do AlN em ácidos inorgânicos diluídos, tais como HCl , HF e HNO_3 , H_2SO_4 e H_2CO_3 . Os resultados obtidos mostraram que os ácidos monopróticos, que se encontram completamente dissociados (HCl , HF e HNO_3) e formam sais de alumínio solúveis em água, não influenciam as reacções de hidrólise. Por outro lado, na presença de ácidos polipróticos incompletamente dissociados (H_2SO_4 e H_2CO_3), os quais formam também sais de alumínio solúveis em água, a reacção é retardada mas não completamente prevenida.

Em alternativa a estas substâncias, Shimizu e os seus colaboradores (Shimizu Y., 2000) mostraram o efeito do ácido sebáceo na modificação química superficial do AlN e consequentemente na supressão da hidrólise. Esta substância além de apresentar boas qualidades de inibição da hidrólise, permitiu obter uma boa dispersibilidade dos pós na presença de acetato de ítrio tetra-hidratado como aditivo de sinterização. No entanto, é de referir que a concentração de sólidos conseguida não foi além dos 60-wt.%, sendo relativamente baixa para o processamento de pós por via coloidal.

No entanto, os mecanismos de adsorção, o tipo de ligações superficiais e a caracterização da camada protectora ainda se encontram por averiguar. O controle e a compreensão das reacções de hidrólise dos pós de AlN e o desenvolvimento de métodos de retardamento ou mesmo inibição destas reacções são requisitos essenciais ao processamento aquoso deste material. Neste trabalho são apresentados dois métodos de tratamento do AlN, tendo como objectivo a inibição das reacções de hidrólise visando, posteriormente, a preparação de suspensões concentradas em meio aquoso. O primeiro método de tratamento superficial dos pós envolve a adsorção física do ácido fosfórico e do ácido carboxílico; o segundo método é um tratamento termoquímico que envolve a adsorção química induzida pela temperatura entre o agente protector (di-hidrogenofosfato de alumínio) e a superfície do AlN, tornando o pó mais estável durante as várias etapas necessárias ao processamento de materiais cerâmicos.

2.2. Método 1 – Tratamento superficial do AlN por adsorção física

2.2.1. Procedimento Experimental

2.2.1.1. Materiais e reagentes

O AlN usado neste trabalho foi fornecido pela Starck (grau C, H. C. Starck, Alemanha) e possui as seguintes características indicadas pelo fornecedor: densidade $3,26 \text{ g/cm}^3$, tamanho médio de partícula $D_{50} \approx 0,8\text{-}1,8 \text{ }\mu\text{m}$, área superficial específica $6 \text{ m}^2/\text{g}$ e conteúdo de oxigénio 2-wt.%. Os agentes químicos usados no estudo da passivação ou controle da hidrólise do AlN foram o ácido fosfórico, H_3PO_4 (ortho, 85%, Merck, Alemanha) e o ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Aldrich, Alemanha).

2.2.1.2. Modificação superficial dos pós de AlN

A cinética da reacção de hidrólise das partículas de AlN dispersas em água destilada foi registada a partir do valor de pH de uma suspensão de AlN, concentrada a 5-wt.%, na ausência ou na presença (individual ou combinada) dos agentes modificadores de superfície, H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, cujos teores adicionados foram calculados com base no peso total dos pós de AlN presentes em suspensão. As suspensões foram mantidas sob agitação magnética constante e a evolução do valor do pH da suspensão foi acompanhada com um medidor de pH ligado a um registador de agulhas. O eléctrodo de detecção do pH permitiu a medição simultânea do valor da temperatura da suspensão, a qual se verificou não variar consideravelmente ao longo dos ensaios realizados nestas condições. Os registos de pH em função do tempo decorreram ao longo de um período de 7 h, ao fim do qual os pós foram centrifugados e secos lentamente numa estufa a 40°C .

2.2.1.3. Caracterização da superfície dos pós de AlN após tratamento superficial

2.2.1.3.1. *Espectroscopia de Ultra-violeta (UV)*

As soluções sobrenadantes resultantes da centrifugação foram utilizadas para a análise quantitativa, por diferença, do teor de fosfato adsorvido à superfície dos pós de AlN. Para o efeito utilizou-se um espectrofotómetro de ultra-violeta (UV-2101/3101PC, Shimadzu, EUA). As soluções para análise eram preparadas adicionando ao sobrenadante vanadato de amónio (Merck, Alemanha) e molibdato de amónio (Analyticals Farmitalia Carlo Erba, Itália) de forma a criar um complexo de cor amarelada com iões fosfato remanescentes, cuja absorvância podia ser medida na gama de comprimentos de onda de 460-480 nm. A concentração de fosfato foi calculada a partir da lei de Beer-Lambert, a qual considera a concentração de uma substância em função da intensidade da luz absorvida, de acordo com a seguinte relação:

$$a = \epsilon bC \quad [2-1]$$

sendo ***a*** a absorvância, logaritmo da razão entre a intensidade da luz emergente e a incidente, ϵ a absortividade molar, dependente de cada substância, assim como do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente, ***b*** a espessura da célula atravessada pela luz e ***C*** a concentração das espécies em solução (em mol/dm³). Inicialmente obteve-se uma recta de calibração com 7 soluções padrão de fosfato de concentrações conhecidas. O teor de fosfato adsorvido à superfície dos pós de AlN foi calculado com base na diferença entre o teor adicionado à suspensão e aquele detectado no sobrenadante (Jeffery, 1992).

2.2.1.3.2. Difracção de raios-X

A cristalinidade dos pós de AlN tal como recebidos e após tratamento superficial foi avaliada por difracção de raios-X (DRX, $K\alpha$, Phillips X'Pert MPD, Holanda) recorrendo às fichas de identificação de fases compiladas pelo JCPDS (JCPDS, 1991).

2.2.1.3.3. Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)

As características das ligações químicas à superfície dos pós tal como recebidos e após tratamento com H_3PO_4 foram analisadas por espectroscopia de infra-vermelho, com tratamento de sinal por transformadas de Fourier, (espectrómetro FTIR, Mattson 7000). Para estas análises prepararam-se pequenos discos ($\Phi \approx 10$ mm; $h \approx 2$ mm) de misturas de 2 mg de amostra de AlN com 200 mg de KBr, por prensagem uniaxial (≈ 1100 MPa).

2.2.1.3.4. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A análise do tipo de ligações Al-N-O e Al-P-N-O existentes à superfície das partículas de AlN sem tratamento e após tratamento com H_3PO_4 , respectivamente, foi efectuada através da ressonância magnética do núcleo de ^{27}Al e ^{31}P , por rotação do ângulo mágico (Magic Angle Spinning, MAS), num espectrómetro Bruker Advance 400. Os espectros relativos a ^{27}Al MAS foram realizados a 104,2 MHz com pulsos de 0,5 μs rf, ciclos retardados de 4 s e uma taxa de rotação de 8 kHz. Os desvios químicos em relação a uma solução aquosa de $Al(NO_3)_3$ eram fornecidos em partes por milhão (ppm). Para a obtenção dos espectros de ^{31}P MAS, os ensaios decorreram a 161,9 MHz com pulsos de 0,2 μs rf, ciclos retardados de 40 s e uma taxa de rotação de 13 kHz. Os desvios químicos resultaram da análise comparativa com o padrão H_3PO_4 , a 85%.

2.2.1.3.5. *Electroforese*

A caracterização electroforética dos pós originais e tratados com H_3PO_4 , com ou sem adição de ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, foi efectuada usando um medidor de potencial zeta (Coulter-Delsa 440SX, Reino Unido). Para o efeito prepararam-se suspensões stock contendo 1-wt.% de sólidos em água desionizada, as quais foram deixadas equilibrar durante 24 h. Ao fim deste tempo, cada suspensão stock foi agitada durante 5 minutos para destruição de aglomerados por acção ultrasónica. Desta solução foram retirados 0,5 ml e diluídos em 200 ml de solução aquosa de KCl 0,001 M de modo a manter uma força iónica aproximadamente constante em todos os ensaios. Esta suspensão foi depois dividida em duas partes iguais para medição do potencial zeta, onde se ajustavam os valores de pH ácidos ou básicos com soluções de ácido clorídrico (HCl 0,1 M) ou hidróxido de sódio, (NaOH 0,1 M), respectivamente.

2.2.2. Resultados e Discussão

A Figura 2-1 apresenta a evolução da cinética da reacção de hidrólise dos pós não tratados (NT) e tratados com os diferentes agentes modificadores de superfície, descrita pela evolução do pH das suspensões aquosas em função do tempo de contacto das partículas de AlN em meio aquoso. No gráfico, AF representa os pós tratados com ácido fosfórico, AA os pós tratados com ácido acético e NT os pós sem qualquer tratamento. Os números presentes nas identificações de cada curva referem-se à percentagem dos aditivos relativamente ao teor mássico de sólidos presente na suspensão.

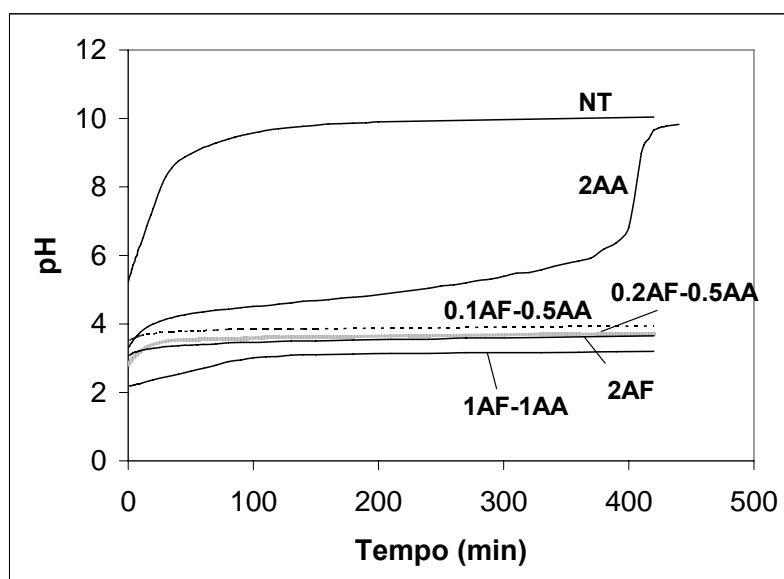


Figura 2-1 Evolução do pH ao longo do tempo dos pós de AlN em diferentes soluções: NT- AlN em água destilada; 2AF- AlN em solução aquosa contendo 2-wt.% ácido fosfórico; 2AA- AlN em solução aquosa contendo 2-wt.% de ácido acético. (As restantes curvas referem-se ao AlN em soluções de misturas dos dois ácidos nas quantidades mencionadas).

Como se pode verificar da análise do gráfico, o pH inicial da suspensão com o AlN não tratado (NT) é significativamente superior e evoluiu rapidamente com o tempo de reacção, atingindo um valor de pH máximo ($\text{pH} \approx 10$) logo após 120 min. A presença de 2-wt.% de ácido acético (2AA) originou um aumento lento mas progressivo do pH, durante um período de tempo relativamente longo, ao qual se denominou tempo de incubação. Quando esta suspensão atingiu um valor de pH semelhante ao valor de pH inicial da suspensão do pó NT, o pH aumentou rapidamente. Pode dizer-se que o ácido acético não foi portanto um agente eficaz na protecção do AlN contra a hidrólise, uma vez que apenas retardou o aumento rápido do pH por um período de 6,5 h, não evitando, no entanto, a reacção. Contrariamente, na presença de 2-wt.% de ácido fosfórico (2AF) a acidez da suspensão foi mantida abaixo de pH 4 ao longo de todo o período de ensaio. A inexistência de reactividade no pó tratado com H_3PO_4 está de acordo com os resultados dos trabalhos realizados por Uenishi (Uenishi M., 1990) e Kosmac (Kosmac, T., 1999) que patentearam métodos de tratamento e protecção do AlN face ao meio aquoso, usando ácido fosfórico.

A adição simultânea de ácido acético e ácido fosfórico em diferentes proporções, não originou diferenças significativas no pH ao longo do tempo, prevalecendo o efeito inibidor do ácido fosfórico, tal como foi visível na suspensão que continha apenas H_3PO_4 . Com base nestes resultados, e no intuito de evitar uma concentração excessiva de iões fosfato em solução, seleccionou-se a mistura contendo 0,2-wt.% H_3PO_4 + 0,5-wt.% CH_3CO_2H (0,2AF-0,5AA) para prosseguir o estudo. De facto, a concentração excessiva de iões fosfato em solução poderia afectar a estabilização das suspensões, tal como previsto pela teoria DLVO (Derjaguin B. V., 1941; Verwey E.J.W., 1948)

Sendo K_b a constante de equilíbrio da reacção. A Figura 2-2 apresenta os resultados da evolução da concentração de NH_4^+ com o tempo nas suspensões de pó não tratado (NT), tratado com 2-wt.% de H_3PO_4 (2AF) e tratado com 2-wt.% CH_3CO_2H (2AA). Tal como seria de esperar, os resultados confirmam as variações de pH apresentadas anteriormente. A concentração do ião amónia, NH_4^+ , como produto da reacção de hidrólise é fornecida pela equação [2-2]:

$$[NH_4^+] = \frac{10^{-2(14-pH)}}{K_b} \quad [2-2]$$

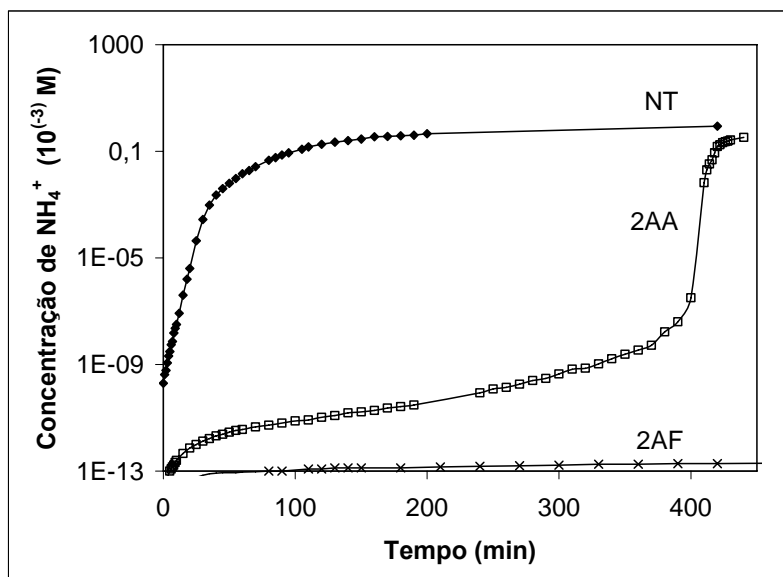


Figura 2-2 Concentração de NH_4^+ em função do tempo nas suspensões de pó não tratado (NT), tratado com 2-wt.% de H_3PO_4 (2AF) ou tratado com 2-wt.% de CH_3CO_2H (2AA).

A alteração da cristalinidade das partículas de AlN devida às reacções de hidrólise que ocorrem à superfície foi cedo identificada por vários autores (Reetz, T. 1992; Buhr, H. 1993, Fukumoto S., 2000). A Figura 2-3 apresenta os espectros de DRX dos pós de AlN antes e depois de submetidos aos ensaios de hidrólise realizadas nas diferentes condições: original – pó de AlN tal como recebido sem ser colocado em água, NT – pó de AlN colocado em água destilada; 2AA – pó de AlN colocado numa solução aquosa de 2-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 2AF – pó de AlN colocado numa solução de 2-wt.% de H_3PO_4 .

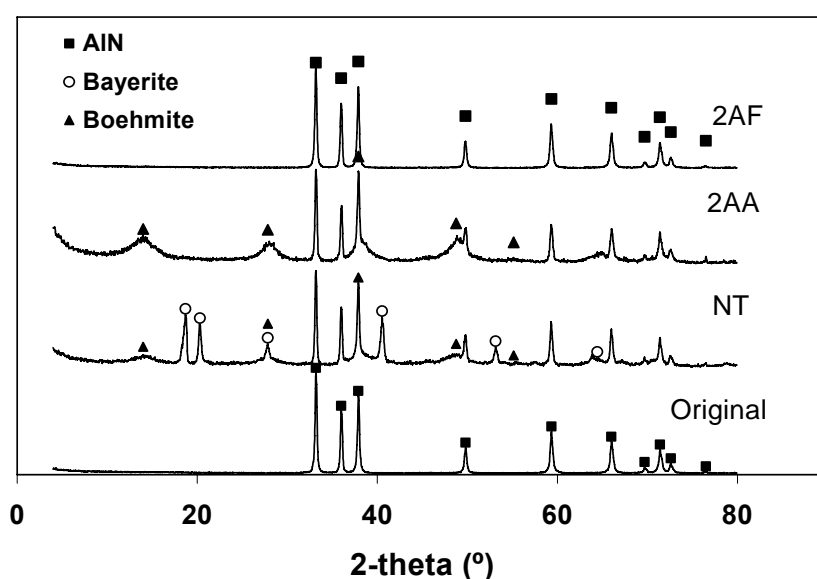


Figura 2-3 Espectros de difracção de raios-X do pó original e do pó obtido após hidrólise em diferentes meios: NT- água destilada; 2AA- 2-wt.% de ácido acético e 2AF- 2-wt.% de ácido fosfórico.

Da análise do gráfico pode verificar-se que no pó original apenas se detectaram picos cristalinos de AlN. O contacto com a água destilada durante 7 h originou a formação de boehmite, AlOOH , e de baierite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ver Secção 1.1. do Capítulo 1). Na presença de 2-wt.% AA (2AA) verifica-se a formação de picos largos de boehmite que comprovam a ocorrência da hidrólise, embora em menor extensão do que no caso do pó NT, confirmando que o ácido acético retarda a reacção, tal como se inferiu da Figura 2-1.

Em ambos estes casos, a presença de picos de AlN bem definidos indica que a hidrólise do AlN se terá limitado a uma camada superficial mais ou menos espessa, estando ainda longe de ficar completa ao fim de 7 h de ensaio. Quando colocado numa solução aquosa de 2-wt.% de H_3PO_4 (2AF), o AlN não sofreu qualquer reacção, uma vez que não se observam picos de baierite nem de bohemite, confirmando a eficácia deste agente na protecção do AlN contra a hidrólise. Nesta fase do trabalho, admitiu-se que na presença deste agente ocorre a formação de um revestimento protector, provavelmente constituído por fosfatos à superfície das partículas de AlN, responsável pela inibição das reacções de hidrólise, tal como sugerido por Krnel (Krnel K., 2000). De facto, as medidas efectuadas por análise ultra-violeta (UV) para determinação do teor de fosfatos no sobrenadante das suspensões de pó de AlN tratado com H_3PO_4 , revelaram que $\approx 82\%$ do teor total deste ácido adicionado era adsorvido à superfície das partículas.

No intuito de compreender e clarificar as interacções entre os iões fosfato e a superfície das partículas, efectuaram-se análises de FT-IR em amostras de pó de AlN antes e depois de tratado com 2-wt.% de H_3PO_4 . Os resultados estão apresentados nas Figura 2-4.

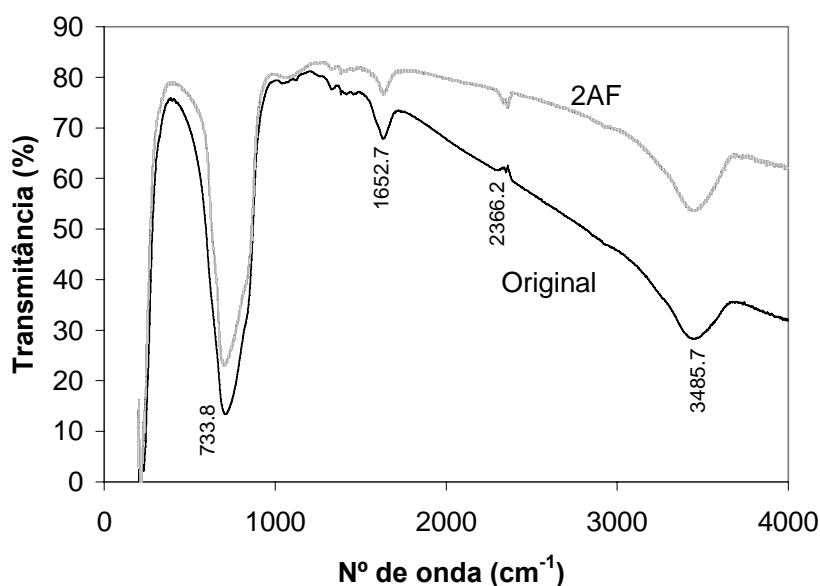


Figura 2-4 Análise de FT-IR dos pós de AlN tal como recebido (Original) e após tratamento com 2-wt.% H_3PO_4 (2AF).

Os picos observados em ambos os espectros FT-IR para números de onda de 1652 e 3485 cm^{-1} são característicos dos modos de vibração das ligações C-O e O-H, devidas à adsorção superficial de CO_2 e vapor de água da atmosfera, respectivamente (Shan H.B., 1999). Para além destas características comuns, podem observar-se algumas diferenças entre os dois espectros. A curva correspondente ao pó tratado com H_3PO_4 (2AF) encontra-se localizada acima da curva relativa ao pó original. Este resultado é consistente com o espectro de metafosfato de alumínio $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$ (Nyquist R.A., 1997), o qual possui uma zona de absorvância menos intensa num intervalo de números de onda muito largo, quando comparado com o espectro padrão de AlN. Por outro lado, a banda de absorvância característica do AlN localizada no intervalo de números de onda de 720-735 cm^{-1} é mais larga no espectro do pó original. Isto sugere que podem ter sido formadas espécies superficiais envolvendo ligações Al-O, como a alumina, uma vez que a banda característica da Al_2O_3 é muito mais larga do que a do AlN (Nyquist R.A., 1997). Para além disso, o espectro do pó original apresenta um pico de transmitância localizado a 1366 cm^{-1} , que é característico do modo de vibração de ambas as ligações Al-N e Al-O. Curiosamente, o pó tratado com ácido fosfórico apresenta um pico de absorvância ao mesmo número de onda, que é característico do metafosfato de alumínio $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$ (Nyquist R.A., 1997), facto que apoia a hipótese de que os iões fosfato terão sido adsorvidos à superfície do pó de AlN.

Embora se possam tirar algumas conclusões quanto à presença de fosfatos à superfície do AlN, o tipo de ligações químicas envolvidas não pode ser claramente identificado com base nestes resultados. Por este motivo, decidiu-se efectuar outro tipo de análise (Ressonância Magnética Nuclear, RMN) para tentar complementar a informação obtida até aqui. Os resultados estão apresentados na Figuras 2-5 (a) e (b).

Os espectros de RMN relativos à ressonância de ^{27}Al MAS no pó de AlN antes e depois de tratado com H_3PO_4 (Figura 2-5 a), apresentam uma ressonância principal a ≈ 113 ppm. Como se pode verificar, ambos os espectros contêm um pico mais fraco e largo a ≈ 5 ppm, que hipoteticamente pode ser relativo a qualquer produto de reacção à base de alumina resultante da decomposição do AlN. O espectro referente a ^{31}P MAS (Figura 2-5 b) obtido

para amostra tratada com 2-wt.% H_3PO_4 (2AF) apresenta um pico a $\approx -10,7$ ppm, consistente com a presença de ligações P-O-Al (Belkebir A., 1995).

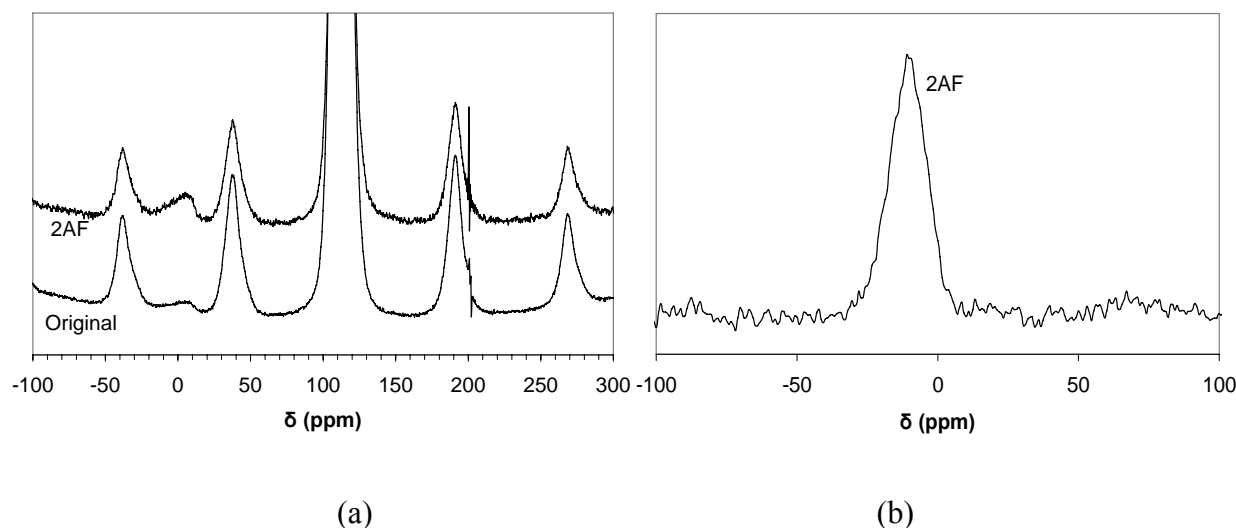


Figura 2-5 Espectros RMN do pó de AlN tal como recebido (original) e tratado com H_3PO_4 (2AF) relativos a: (a) ^{27}Al MAS; e (b) ^{31}P MAS.

Este pico apresenta uma largura significativa que, pela análise das várias espécies possíveis de encontrar neste desvio químico, pode dever-se à sobreposição de diferentes tipos de ligações superficiais envolvendo o P, como por exemplo $\text{P}(\text{OAl})(\text{OH})_3$, $\text{P}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$ ou mesmo $\text{P}(\text{OAl})(\text{OP})(\text{OH})_2$ (Belkebir A., 1995), sugerindo a existência de vários comprimentos e ângulos de ligação entre os diferentes átomos. No entanto, a presença do pico secundário de um produto à base de alumina no espectro relativo à ressonância de ^{27}Al no pó de AlN tratado com H_3PO_4 , não permite descartar a possibilidade de algumas espécies fosfatadas também adsorverem à superfície desta impureza.

Com o objectivo de obter informação sobre os efeitos da adsorção química do ácido fosfórico à superfície das partículas de AlN na interface sólido/líquido, foram efectuadas medidas de potencial zeta em função do valor de pH, para o pó de AlN antes e depois de tratado com H_3PO_4 , na ausência ou na presença de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Os resultados estão apresentados na Figura 2-6.

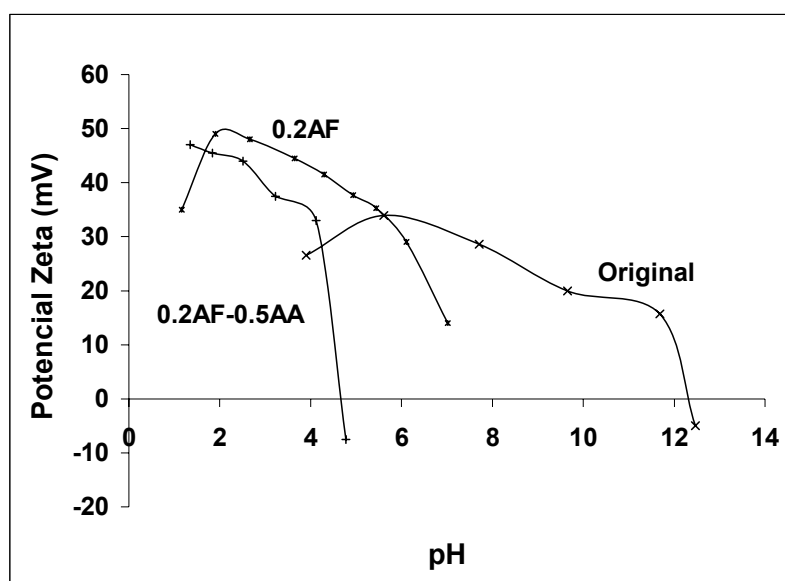


Figura 2-6 Curvas de electroforese referentes ao pó de AlN tal como recebido (Original), tratado em solução aquosa de 0,2-wt.% H_3PO_4 (0.2AF) e tratado em solução aquosa de 0,2-wt.% H_3PO_4 + 0,5-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.2AF+0.5AA).

Da análise dos resultados pode verificar-se que o pó original possuía um ponto isoelétrico, pH_{iep} , extremamente básico (superior a pH 12) que pode ser resultante da existência de grupos amina N-H e N- H_2 , os quais são muito comuns à superfície das partículas de nitretos (Greil P., 1989). A existência destes grupos amina, em conjunto com a elevada reactividade entre as fases líquida e sólida, pode ser também responsável pela tendência decrescente do potencial zeta, para valores de pH inferiores a 5-6, como se pode verificar nos resultados. Perto do pH_{iep} , o potencial zeta altera-se abruptamente, provavelmente devido à intensa reacção de hidrólise entre a superfície das partículas e o meio de dispersão básico, tal como pode ser deduzido dos resultados apresentados nas Figuras 2-1 e 2-3. Deste modo, os resultados do potencial zeta, em condições básicas, devem ser encarados com alguma prudência, uma vez que se referem a interfaces extremamente reactivas, cuja natureza varia com o tempo, assim como com a concentração de espécies solúveis no meio de dispersão.

A adição de 0,2-wt.% de ácido fosfórico ao pó de AlN resultou num desvio significativo de toda a curva de electroforese para valores de pH mais baixos, devido à ocorrência de

adsorção aniônica específica, confirmando a ligação de iões fosfato à superfície das partículas de AlN, de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 2-4 e 2-5. Por outro lado, os valores de potencial zeta no intervalo de pH 1-5 são relativamente elevados (40-50 mV), revelando a dificuldade dos iões fosfato em agir como agentes modificadores da carga superficial a estes valores de pH, para a qual terão contribuído diferentes factores, tais como: (1) o efeito da presença de iões de alumínio de carga fortemente positiva sob os iões fosfato, (2) o baixo grau de dissociação do H_3PO_4 ($K_1=7,11 \text{ E-}3$, $K_2= 6,32 \text{ E-}8$, $K_3= 4,5 \text{ E-}13$) (Jeffery, 1992), (3) o tamanho relativamente grande e a forma irregular dos iões fosfato, os quais podem provocar a formação de uma camada pouco densa de fosfatos.

Com a adição simultânea dos dois agentes modificadores de superfície, H_3PO_4 e CH_3CO_2H , o pH_{iep} sofreu um novo desvio na direcção ácida, localizando-se a pH 4,6 enquanto os valores de potencial zeta se tornaram menos positivos quando comparados com os pós de AlN na presença apenas de H_3PO_4 . Estes resultados sugerem que o ácido acético, sendo uma espécie aniônica, também foi adsorvido à superfície das partículas, possuindo um efeito de modificador de carga muito superior ao dos fosfatos. Isto pode dever-se ao facto da constante de dissociação dos grupos carboxílicos ser superior ($K_1= 1,74 \text{ E-}5$) às constantes de dissociação K_2 e K_3 do ácido fosfórico. Porém, os resultados apresentados na Figura 2-1, sugerem que os iões fosfato terão formado um filme protector à superfície das partículas de AlN, independentemente da presença do outro agente modificador. Isto significa que a adsorção preferencial dos iões fosfato à superfície, não deverá ser afectada pela presença do ácido carboxílico, apesar deste ser também adsorvido à superfície das partículas de AlN.

A Figura 2-7 apresenta de uma forma esquemática a configuração prevista, de acordo com os resultados obtidos, da camada protectora da superfície do AlN, onde se representam de uma forma aleatória, as diferentes espécies de fosfatos, tais como $P(OAl)(OH)_3$, $P(OAl)_2(OH)_2$ ou $P(OAl)(OP)(OH)_2$. Devido à natureza de adsorção física da camada protectora, trata-se de uma estrutura pouco compacta, derivada quer das fracas ligações entre as espécies fosfatadas e o AlN quer das suas dificuldades de rearranjo espacial. Por este motivo, supõe-se que as espécies carboxílicas se acomodem nos espaços entreabertos

deixados pelas espécies fosfatadas e adsorvam à superfície da partícula de AlN através da sua parte polar, deixando as cadeias apolares em contacto com a solução.

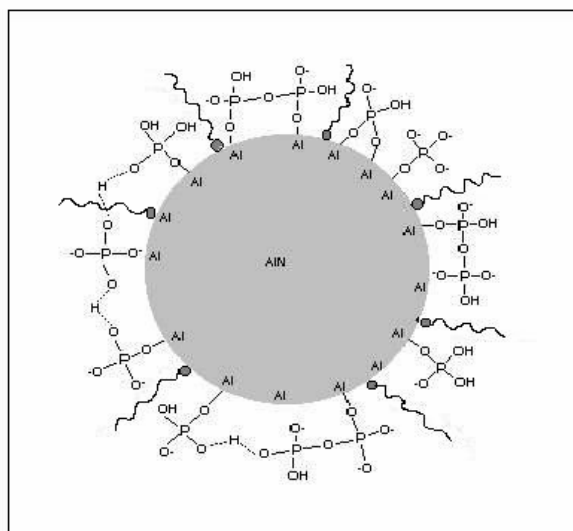


Figura 2-7 Representação esquemática de um possível modelo de adsorção dos fosfatos e das moléculas de ácido acético à superfície do AlN, quando tratado superficialmente pelo Método 1.

Dos resultados de monitorização da hidrólise apresentados na Figura 2-1 e tendo em conta as observações relativas à estabilidade dos pós (Figura 2-6), concluiu-se deste estudo que as concentrações mais adequadas para a subsequente preparação das suspensões são 0,2-wt.% de H_3PO_4 e 0,5-wt.% de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

2.3. Método 2 – Tratamento superficial do AlN por ligação termoquímica

2.3.1. Procedimento Experimental

2.3.1.1. Materiais e reagentes

O pó de AlN usado foi o mesmo apresentado na secção 2.1.1.1. O agente modificador de superfície usado foi o di-hidrogenofosfato de alumínio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ (Bindal A, TKI, Hrastnik, Eslovénia).

2.3.1.2. Tratamento termoquímico dos pós de AlN

O tratamento superficial dos pós consistiu em adicionar 100 g de AlN a 200 ml de uma solução aquosa contendo 2-wt.% de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$, quantidades seleccionadas com base num estudo efectuado anteriormente (Krnj K., 2001). Esta mistura foi posteriormente colocada em banho de água a temperatura controlada, com agitação contínua durante 15 min. Para seleccionar a temperatura de tratamento mais adequada a uma melhor ligação química dos fosfatos à superfície, foram estudadas diferentes temperaturas: 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C. De seguida, deixaram-se repousar os pós, retirou-se o sobrenadante em excesso e, finalmente secaram-se numa estufa a 70°C durante 24 h. Desta forma, obtiveram-se pós de AlN, que se denominaram pós tratados (AlN-T).

2.3.1.3. Caracterização da superfície dos pós de AlN após tratamento superficial

2.3.1.3.1. *Resistência à hidrólise*

Para verificar a resistência destes pós tratados em relação à hidrólise, dispersaram-se 2 g de cada um dos pós tratados às diferentes temperaturas em 100 ml de água destilada e registou-se o pH ao longo do tempo. A título de comparação fez-se o mesmo tipo de teste em pós de AlN sem qualquer tratamento.

2.3.1.3.2. *Difracção de raios-X*

A cristalinidade dos pós de AlN tal como recebidos e após tratamento superficial foi avaliada por difracção de raios-X (DRX, $K\alpha$, Phillips X'Pert MPD, Holanda) recorrendo às fichas de identificação de fases compiladas pelo JCPDS (JCPDS, 1991).

2.3.1.3.3. *Ressonância magnética nuclear (RMN)*

Tal como foi efectuado para o AlN tratado com H_3PO_4 apresentado anteriormente na Secção 2.2.1.3.4, a análise do tipo de ligações Al-N-O e Al-P-N-O existentes à superfície das partículas de AlN sem tratamento e após tratamento com $[Al(H_2PO_4)_3]$, respectivamente, foi feita através da ressonância magnética do núcleo de ^{31}P , por rotação do ângulo mágico (“Magic Angle Spinning”, MAS), num espectrómetro Bruker Advance 400. Os espectros relativos a ^{31}P MAS foram realizados a 61,9 MHz com pulsos de 0,2 μs rf, ciclos retardados de 40 s e uma taxa de rotação de 13 kHz. Os desvios químicos em relação a uma solução aquosa de $Al(NO_3)_3$ eram fornecidos em partes por milhão (ppm).

2.3.1.3.4. *Electroforese*

A caracterização electroforética dos pós tratados e não tratados às várias temperaturas, bem como do aditivo de sinterização usado nesta primeira fase do trabalho (CaF_2), foi efectuada usando um medidor de potencial zeta (Brookhaven ZetaPlus, EUA). Para o efeito prepararam-se suspensões stock contendo 1-wt.% de sólidos em água destilada, as quais foram deixadas equilibrar durante 24 h. Ao fim deste tempo, cada suspensão stock foi agitada durante 5 minutos para destruição de aglomerados por acção ultrasónica. Desta solução foram retirados 0,5 ml e diluídos em 200 ml de água destilada. Esta suspensão foi posteriormente dividida em duas partes iguais para medição do potencial zeta, onde se ajustaram os valores de pH ácidos ou básicos com soluções de ácido clorídrico (HCl 0,1 M) ou hidróxido de sódio, (NaOH 0,1 M), respectivamente.

2.3.2. Resultados e Discussão

O primeiro passo efectuado após o tratamento do AlN a diferentes temperaturas com di-hidrogenofosfato de alumínio foi a verificação da sua eficácia na supressão da hidrólise. Para isso, tal como foi apresentado anteriormente para os pós de AlN tratados com H_3PO_4 e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, os pós de AlN depois de tratados com di-hidrogenofosfato de alumínio e secos foram colocados em água por um período superior a 3 dias. A Figura 2-8 apresenta a cinética da evolução das reacções de hidrólise dos pós de AlN, não tratado (AlN-NT), e tratados com di-hidrogenofosfato de alumínio às diferentes temperaturas (30, 40, 50, 60, 70 e 80°C), através da variação do pH ao longo do tempo de contacto entre a água e as partículas de AlN.

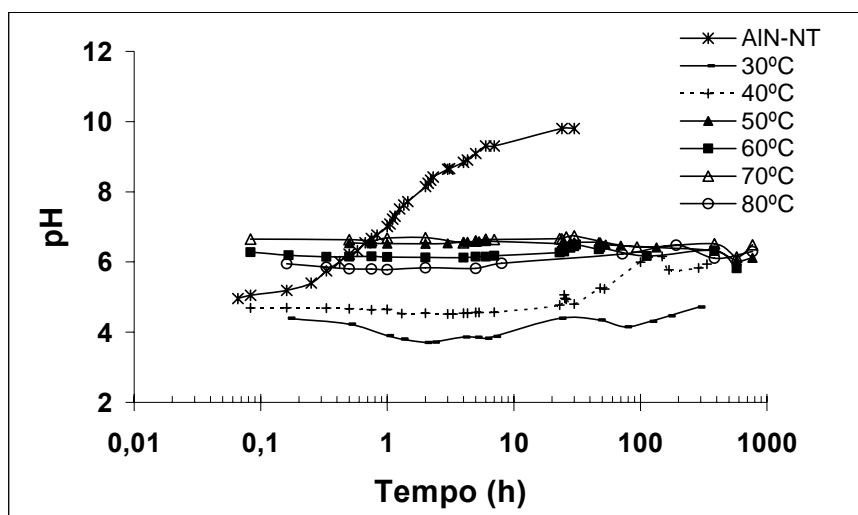


Figura 2-8 Evolução do pH ao longo do tempo de suspensões aquosas contendo 2-wt.% de sólidos do AlN não tratado (AlN-NT) e tratado com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a várias temperaturas (30, 40, 50, 60, 70 e 80°C).

Os resultados mostram que, independentemente da temperatura de tratamento usada, os pós tratados com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ não apresentam variação do pH ao longo do tempo, indicando a eficácia do tratamento na prevenção das reacções de hidrólise, contrariamente ao observado para o pó não tratado. Comparando entre si os pós tratados às diferentes temperaturas, é possível verificar que as suspensões derivadas dos pós tratados acima de 50°C (50-80°C) apresentam um valor de pH semelhante e constante ao longo do tempo ($\text{pH} \approx 6$), enquanto que os pós tratados a temperaturas mais baixas originam valores iniciais de pH inferiores, embora mantenham a constância com o tempo. Isto sugere que, embora o tratamento seja eficiente para todas as temperaturas testadas, o uso de baixas temperaturas poderá resultar numa fraca ligação dos grupos fosfato à superfície das partículas de AlN. Quando re-dispersos em água, parte dos grupos fosfato fracamente ligados à superfície do AlN, podem desorver ficando dissolvidos no meio aquoso baixando, consequentemente, o pH da suspensão. No entanto, não se pode deixar de referir que esta explicação tem um carácter especulativo, uma vez que não foi possível efectuar nenhum teste que pudesse comprovar esta hipótese.

Para comprovar a ausência dos óxidos, resultantes da reacção de hidrólise à superfície das partículas de AlN (ver reacções no Capítulo 1, Secção 1.1), nestes pós tratados foram efectuadas análises de DRX. A Figura 2-9 apresenta esses resultados, para os pós tratados às várias temperaturas.

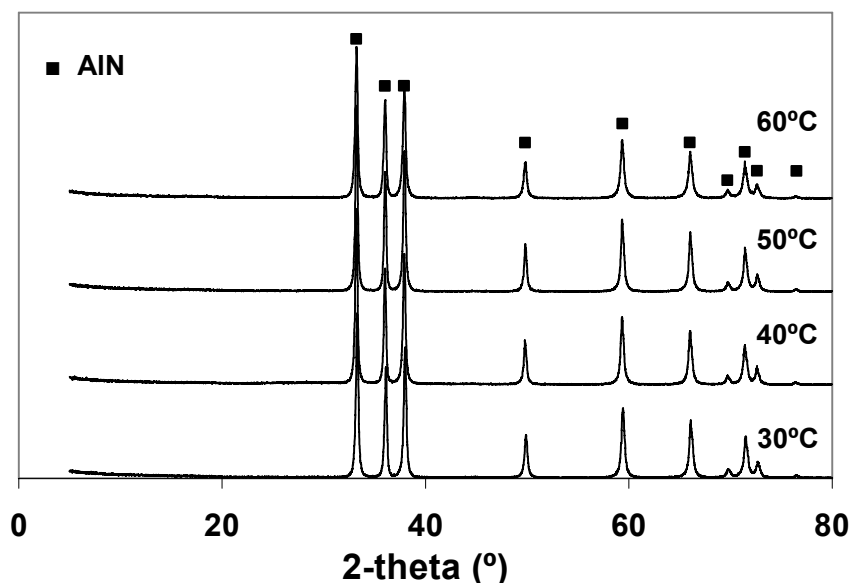


Figura 2-9 Espectros de difracção de raios-X dos pós de AlN tratados com di-hidrogenofosfato de alumínio a diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60°C).

Como se pode visualizar, o AlN é a única fase cristalina detectada em todos os pós tratados às diferentes temperaturas, comprovando a eficiência do di-hidrogenofosfato de alumínio na supressão da hidrólise do AlN. A eficácia do tratamento foi igualmente conseguida a temperaturas superiores a 60°C, mas os resultados de DRX foram omitidos na Figura (2-9), uma vez que o tratamento termoquímico do AlN a temperaturas > 60°C não traz nenhuma vantagem adicional.

A Figura 2-10 apresenta a influência dos pré-tratamentos no potencial zeta dos pós de AlN. A título de comparação são também apresentados os resultados referentes ao pó AlN-NT. Na ausência de tratamento superficial o ponto isoeléctrico (pH_{iep}) do AlN é à volta de pH 9, que vai de encontro ao resultado obtido na Figura 2-6 para o AlN tal como recebido (Original), embora os aparelhos de medida tenham sido diferentes. Após tratamento com

di-hidrogenofosfato de alumínio e independentemente da temperatura usada, o pH_{iep} é deslocado para valores de pH mais baixos atingindo valores $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 4,5$ após tratamento a 50°C e $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 5-5,5$ para os tratamentos a temperaturas superiores.

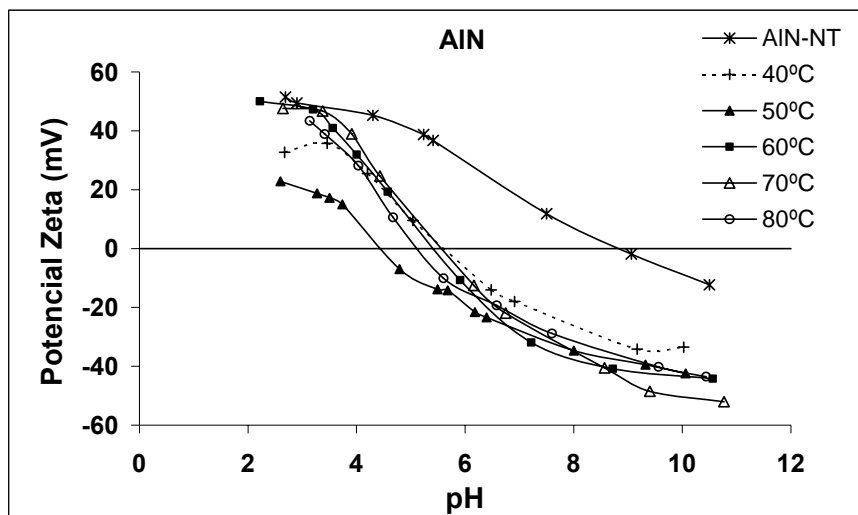


Figura 2-10 Curvas de electroforese dos pós de AlN sem tratamento (AIN-NT) e após tratamento com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70 e 80°C).

Comparativamente com a evolução das curvas de electroforese dos pós tratados a temperaturas mais altas (60, 70 e 80°C), os pós tratados às temperaturas mais baixas 40- 50°C apresentam algumas diferenças, nomeadamente nos valores de potencial zeta que são ligeiramente inferiores nas regiões extremas, ácidas ou básicas. Estas observações sugerem que, no caso do tratamento a temperaturas mais baixas, os grupos fosfato ficam mais fracamente ligados à superfície das partículas de AlN. O desprendimento parcial dos grupos fosfato da superfície das partículas para a solução aumenta a força iónica do meio, diminuindo o potencial zeta. Estes resultados estão consistentes com a evolução da hidrólise apresentada na Figura 2-8.

A partir destes resultados é possível concluir o seguinte: a temperatura mínima de tratamento mais adequada para a formação de uma ligação química forte entre os fosfatos e o AlN e, consequentemente, uma protecção mais eficaz do AlN, deverá ser 60°C . Por outro lado, se não for usado nenhum agente modificador de carga eléctrica superficial para

dispersar os pós tratados em meio aquoso, deverá usar-se uma solução aquosa a $\text{pH} > 8$ para se obter uma boa dispersão dos pós. A estes valores de pH a hidrólise do AlN-NT é muito rápida, como se viu nas Figuras 2-1 a 2-3 e na Figura 2-8. Para se verificar a estabilidade do pó de AlN tratado a 60°C em soluções aquosas com valores de pH inicial básicos (> 8), avaliou-se o pH ao longo do tempo, paralelamente com a do pó sem tratamento superficial. Os resultados apresentam-se na Figura 2-11.

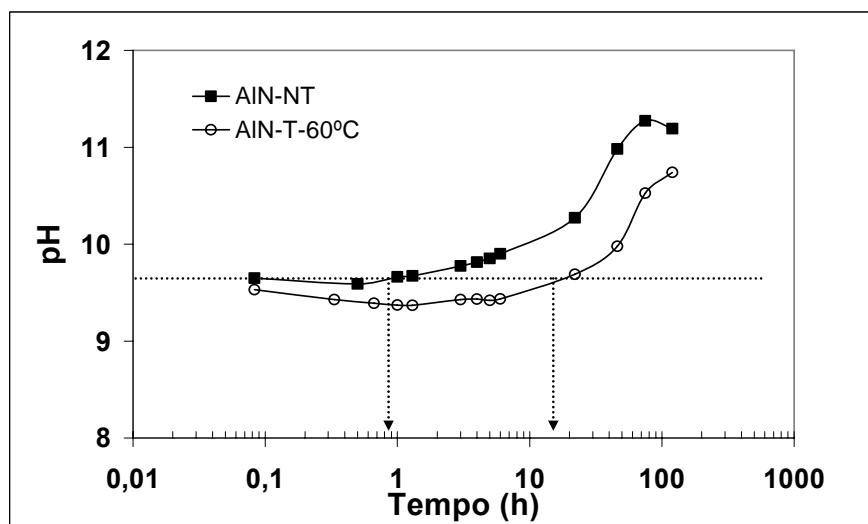


Figura 2-11 Evolução do pH ao longo do tempo em suspensões aquosas contendo 2-wt.% de pó de AlN sem tratamento (AlN-NT) ou tratado a 60°C (AlN-T- 60°C) dispersos em água destilada a pH inicial 9,5.

Da análise dos resultados pode verificar-se que o pó de AlN tratado a 60°C , não se apresenta inerte por tempo indefinido, tal como acontece quando se coloca em soluções aquosas de pH neutro. No entanto, comparativamente ao pó sem tratamento, o pó tratado apresenta-se estável em soluções básicas por tempos relativamente superiores (≈ 20 h). Estes dados permitem concluir que o uso de soluções aquosas com $\text{pH} > 8$ para a preparação das suspensões de AlN deve ser tida em consideração, tendo em conta esta limitação do tempo de estabilidade do pó. A hipótese alternativa de usar agentes modificadores da carga na interface sólido/solução para estabilizar as suspensões será considerada no Capítulo 3.

Tal como no método de tratamento do AlN por adsorção física com H_3PO_4 , os pós tratados pelo Método 2 foram também caracterizados por FT-IR e RMN de modo a obter informação acerca das ligações químicas entre o di-hidrogenofosfato de alumínio e a superfície do AlN. Com isto pretendeu-se também comparar os espectros dos pós de AlN tratados pelos dois métodos diferentes. A Figura 2-12 apresenta os resultados do FT-IR referentes ao AlN sem tratamento (AlN-NT) e ao AlN tratado termoquimicamente a 60°C com di-hidrogenofosfato de alumínio (AlN-T- 60°C). A título de comparação mostra-se também o espectro do AlN tratado por adsorção física com ácido fosfórico (2AF) já apresentado na Figura 2-4.

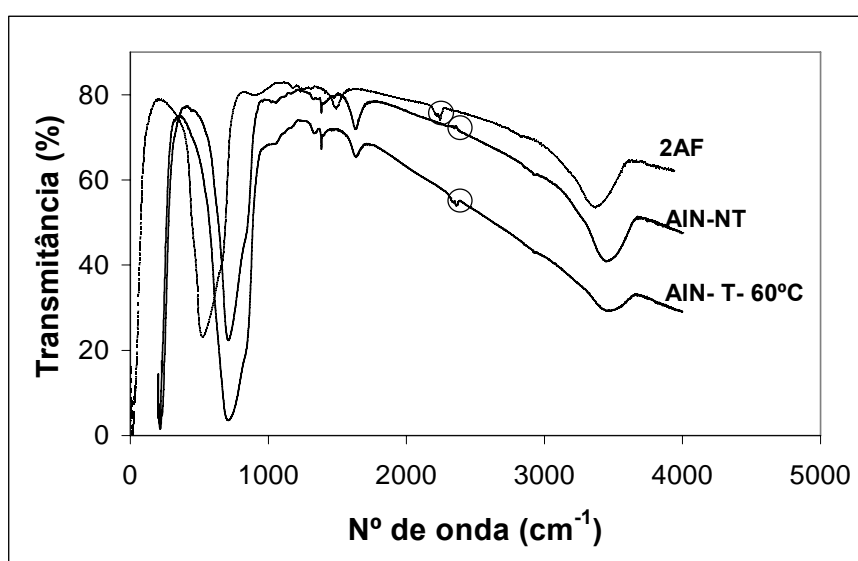


Figura 2-12 Análise de FT-IR dos pós de AlN sem tratamento (AlN-NT), tratado com H_3PO_4 (2AF), e com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a 60°C (AlN-T- 60°C).

Tal como foi observado nos resultados referentes ao AlN tratado com H_3PO_4 (Figura 2-4), não são visíveis diferenças muito significativas entre o espectro FT-IR do AlN sem tratamento e tratado termoquimicamente a 60°C com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$. A diferença mais significativa verifica-se no pico localizado a $\approx 1366 \text{ cm}^{-1}$ que é de absorvância no caso do pó tratado e de transmitância no caso do pó sem tratamento. Este pico de absorvância é característico do metafosfato de alumínio $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$ (Nyquist R.A., 1997), facto que apoia a hipótese de que os iões fosfato terão sido adsorvidos à superfície do pó de AlN.

Por outro lado, a banda de absorvância característica do AlN localizada no intervalo de números de onda de $720\text{--}735\text{ cm}^{-1}$ é mais larga no espectro do pó tratado. Isto poderá significar a existência de substâncias à superfície do AlN. Embora se possam tirar algumas conclusões quanto à presença de fosfatos à superfície do AlN, o tipo de ligações químicas envolvidas não pode ser claramente identificado com base nestes resultados. Por este motivo, decidiu-se efectuar outro tipo de análise (RMN) para tentar complementar a informação obtida até aqui. Os resultados estão apresentados na Figura 2-13.

A Figura 2-13 apresenta o espectro ^{31}P MAS RMN obtido para o pó de AlN tratado a 60°C com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$. A título de comparação apresenta-se também o espectro referente ao AlN tratado com H_3PO_4 (2AF). É possível verificar que o AlN tratado termoquimicamente (AlN-T- 60°C) apresenta a banda simétrica centrada a um desvio químico inferior (mais negativo) e uma diminuição acentuada do ruído, quando comparada com o espectro do AlN tratado com H_3PO_4 . Estas diferenças poderão sugerir a existência de ligações Al-O-P mais fortes, envolvendo uma maior quantidade de espécies fosfatadas ligadas à superfície do AlN, tais como $\text{P}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ ou $\text{P}(\text{OAl})_4$ e portanto um AlN mais estável.

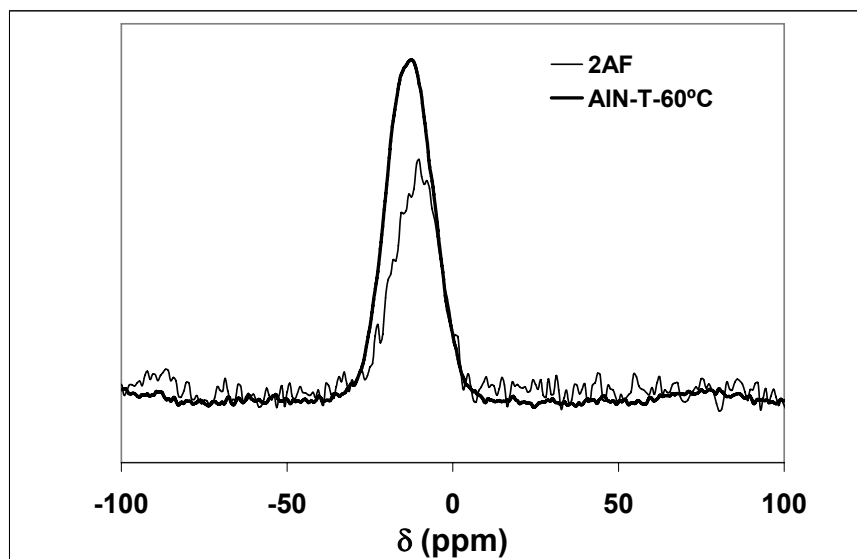


Figura 2-13 Espectros ^{31}P MAS RMN do pó de AlN tratado com H_3PO_4 (2AF) e tratado com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ a 60°C (AlN-T- 60°C).

Uma representação esquemática da configuração prevista desta camada protectora da superfície do AlN é apresentada na Figura 2-14, onde se representam as diferentes espécies de fosfatos, tais como $P(OAl)(OH)_3$, $P(OAl)_2(OH)_2$ ou $P(OAl)(OP)(OH)_2$. Embora se admita que as ligações das moléculas fosfatadas à superfície das partículas do AlN se façam através dos mesmos sítios superficiais nos dois métodos de tratamento apresentados, as diferenças de magnitude das forças de ligação e do seu rearranjo espacial explicam a maior estabilidade do AlN em meio aquoso quando tratado termoquimicamente com di-hidrogenofosfato de alumínio. Comparativamente ao método de tratamento apresentado anteriormente onde os fosfatos são adsorvidos à superfície do AlN por ligações físicas, neste caso a camada protectora superficial é mais compacta e com espessura superior, podendo existir duplas moléculas ligadas entre si.

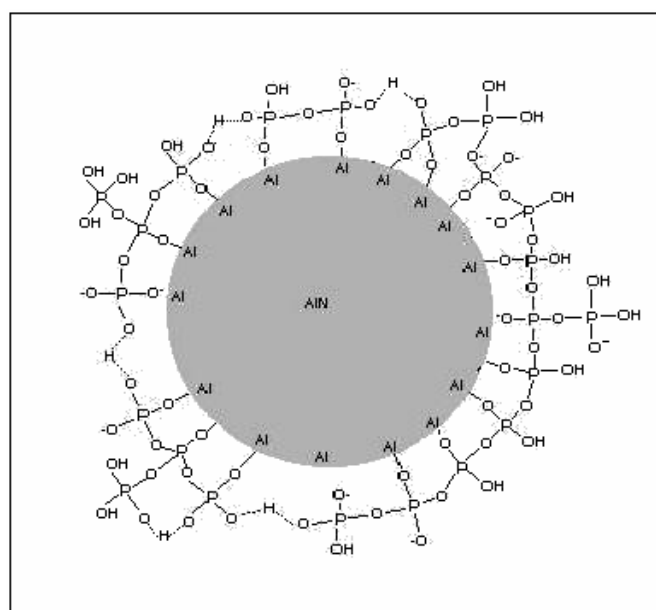


Figura 2-14 Representação esquemática de um possível modelo de ligação dos fosfatos à superfície das partículas do AlN, quando tratado superficialmente pelo Método 2.

2.4. Conclusões

Os resultados apresentados e discutidos ao longo deste Capítulo mostram que foi possível inibir as reacções de hidrólise do AlN quer usando um método por adsorção física de fosfatos à superfície do AlN (Método 1 – com H_3PO_4 como agente protector) quer usando um método termoquímico que permite obter uma ligação mais forte dos fosfatos à superfície do AlN (Método 2 – com $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ como agente protector).

A adição de H_3PO_4 inibe as reacções de hidrólise através do estabelecimento de ligações fracas entre as espécies fosfatadas e a superfície das partículas, como foi confirmado por análise de FTIR e RMN, envolvendo cerca de 82% do teor total de H_3PO_4 introduzido na solução aquosa, determinado por análise de ultravioleta. A adição de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ isoladamente apenas retarda as reacções de hidrólise não as inibindo, enquanto que a combinação dos dois agentes permite uma elevada protecção da superfície em simultâneo com uma melhor dispersibilidade dos pós, como será comprovado no Capítulo seguinte, onde serão apresentados os estudos relativos à preparação das suspensões.

Devido à natureza química das ligações formadas entre a superfície do AlN e o $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$, portanto de natureza mais forte, o pó de AlN resultante apresenta maior estabilidade face à humidade do ar e quando colocado directamente em meio aquoso, tornando-se de fácil manuseamento para posteriores procedimentos, tal com prensagem, processamento coloidal, granulação, entre outros. Trata-se, portanto, de um método muito eficiente na obtenção de pós de AlN resistentes aos meios aquosos.

A viabilização do processamento coloidal do AlN requer a preparação de suspensões concentradas a partir dos pós tratados. Os resultados destes estudos serão apresentados em pormenor no Capítulo 3.

Capítulo 3

Preparação de suspensões concentradas de AlN em meio aquoso

3 Preparação de suspensões concentradas de AlN em meio aquoso

3.1. Introdução

A preparação de suspensões aquosas de AlN estabilizadas e com concentrações de sólidos relativamente elevadas, necessárias para o processamento coloidal requer que, para além do controle das reacções de hidrólise, as dificuldades inerentes à dispersão de partículas mesmo quando tratadas/revestidas com agentes hidrofílicos sejam também ultrapassadas. A obtenção de suspensões com concentrações elevadas de sólidos e viscosidades baixas é essencial ao processamento coloidal de componentes cerâmicos. Estas propriedades são fortemente determinadas pelas forças entre as partículas, as quais podem ser manipuladas através da alteração da sua carga eléctrica superficial, de forma a fomentar a repulsão entre elas (Ferreira J.M.F., 1992; Bergstrom L., 1995; Lewis, J., 2000). A homogeneidade entre todos os componentes da suspensão (AlN, dispersante, ligantes, aditivos de sinterização) reflecte-se num bom empacotamento das partículas nos corpos em verde e consequentemente, num melhoramento da sinterabilidade do material.

Apesar de os estudos anteriores abordarem o controlo das reacções de hidrólise dos pós de AlN (Egashira M., 1991; Kosmac T., 1999; Shan H.B., 1999; Krnel K., 2000; Fukumoto S., 2000; Xiao Jun-Luo, 2004^a; Binner J., 2005), não se conhecem muitos trabalhos que abordem a preparação de peças cerâmicas à base de AlN a partir de suspensões em meio aquoso, apesar do vasto conhecimento que existe sobre este tipo de processamento de pós cerâmicos. Xiao e os seus colaboradores (Xiao Jun-Luo, 2004^b) reclamam ter conseguido alguns avanços relativamente à preparação de cintas de AlN em meio aquoso. O AlN usado foi tratado com ácido fosfórico e as suspensões preparadas na presença de DP270 (definido pelos autores como éster de poliacrilato) como dispersante, PVA 124 como ligante e glicerol como plastificante. Embora os autores refiram o uso de suspensões bem

dispersas na presença de todos os componentes, a concentração de sólidos não foi além de 52-wt.%, valor relativamente baixo para o processamento de cintas (Mistler, R.E., 1998; Moreno R., 1992^a).

Recentemente, Wildhack et al. (Wildhack S., 2005) fizeram alguns progressos adicionais ao conseguirem preparar suspensões de AlN em meio aquoso com concentrações de sólidos na ordem dos 50-vol.%. Para o efeito, os autores tiraram partido do uso de misturas de pós de AlN com diferentes distribuições de tamanhos de partícula (pós bimodais com razões entre partículas grossas/finas de 67/33 e 75/25), de modo a que as partículas finas preenchessem os interstícios deixados pelas partículas mais grossas, melhorando o empacotamento. Os aditivos de protecção da hidrólise utilizados foram o ácido cítrico e o ácido poliacrílico, tornando assim a superfície do AlN hidrofílica. Como agente dispersante foi usado o dolapix PC 33. No entanto, não são apresentados resultados quanto à obtenção de corpos em verde ou sinterizados a partir destas mesmas suspensões.

A resolução das dificuldades apontadas, ou seja, a preparação de suspensões aquosas com elevadas concentrações de sólidos, estáveis e com baixa viscosidade, na presença de todos os componentes necessários ao processamento e sinterização (ligantes, plastificantes e aditivos de sinterização) permitiria substituir os solventes orgânicos usados como meio de dispersão no processamento do AlN, pela água. Esta substituição resolveria os problemas de saúde, segurança no trabalho e de controlo ambiental das suas emissões gasosas relacionados com a natureza volátil e inflamável dos solventes orgânicos. Por outro lado, e não menos importante, facilitaria a manipulação do AlN através das mais variadas técnicas de processamento como o enchimento por barbotina, a produção de cintas ou a granulação de pós por aspersão-congelamento-liofilização para a prensagem a seco. O impacto global esperado seria, portanto, muito significativo!

Neste Capítulo apresentam-se os estudos visando a preparação de suspensões concentradas de AlN em meio aquoso, utilizando os dois métodos de tratamento do AlN mencionados no Capítulo 2. No primeiro caso, AlN é tratado por adsorção física do H_3PO_4 e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, as suspensões são preparadas em simultâneo com o tratamento superficial contra a

hidrólise, tendo o ácido fosfórico um papel mais específico de prevenção das reacções de hidrólise e o ácido acético uma função de dispersão das partículas. No segundo caso, AlN é tratado termoquimicamente com di-hidrogenofosfato de alumínio. O processo decorre em duas etapas sucessivas, isto é, o pó de AlN é previamente tratado, sendo posteriormente colocado em suspensão com o auxílio de um dispersante aniónico.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Preparação de suspensões com AlN tratado por adsorção física com H_3PO_4 e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Método 1)

Os resultados apresentados anteriormente (Capítulo 2) mostraram que as melhores condições de protecção da superfície das partículas de AlN e de estabilização das suspensões ocorriam na presença de 0,2-wt.% de H_3PO_4 + 0,5-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Adições superiores destes agentes tendiam a aumentar a sua concentração em solução, isto é, a força iónica do meio de dispersão, traduzindo-se numa diminuição da estabilidade e num aumento da viscosidade das suspensões. Por outro lado, era necessário que as suspensões destinadas ao processamento de cerâmicos à base de AlN incluíssem também os aditivos de sinterização necessários para densificar o material, facto que implicava o estudo da sua compatibilidade com todos os outros componentes da suspensão.

Nesta primeira fase do trabalho, tendo em conta que o objectivo principal era a preparação de suspensões concentradas de AlN em meio aquoso, com vista ao seu processamento por várias técnicas coloidais (enchimento por barbotina, preparação de cintas, preparação de grânulos, etc.) deu-se pouca ênfase à selecção dos aditivos de sinterização e à optimização das quantidades a adicionar. Assim, a primeira escolha recaiu no CaF_2 , um aditivo que forma uma fase líquida a baixas temperaturas e que não contém oxigénio na sua composição, procurando assim melhorar a sinterabilidade do AlN (Gross, G.M., 1998) e não incrementar o teor de oxigénio, pernicioso para as propriedades térmicas do material.

Considerando que a eficácia de um aditivo de sinterização é tanto maior quanto mais uniformemente ele se encontrar distribuído na matriz do corpo a sinterizar, e que o tamanho médio das partículas do CaF_2 ($D_{50} \approx 2,52 \mu\text{m}$) tal como recebido era cerca de 7-8 vezes superior ao das partículas de AlN ($D_{50} \approx 0,33 \mu\text{m}$), foi necessário proceder à moagem prévia do CaF_2 . Para o efeito usou-se um moinho planetário com cuba de alumina, no qual se colocaram 100 g de pó, 85 ml de 2-propanol e 300 g de bolas de alumina. Usou-se uma velocidade de rotação fixa de 100 rpm e a evolução da moagem foi avaliada através da recolha de amostras ao fim de diferentes intervalos de tempo e da medição da distribuição granulométrica do pó usando um aparelho de dispersão de raios laser, Coulter LS 230 (Coulter, Reino Unido). Em cada ensaio as suspensões eram convenientemente diluídas e agitadas num banho de ultra-sons durante 10 min. A reprodutibilidade dos resultados foi testada através de 3 medições efectuadas em cada amostra recolhida. Após se ter atingido um tamanho médio das partículas de CaF_2 na gama submicrométrica, os pós foram lentamente secos (40°C) durante 48 h, passados por um peneiro de abertura $75 \mu\text{m}$, e finalmente armazenados num contentor apropriado para posterior utilização.

Seguidamente, procedeu-se à preparação das suspensões dos pós de AlN contendo 95-wt.% de AlN e 5-wt.% de CaF_2 , procurando maximizar a concentração de sólidos. As suspensões eram inicialmente desaglomeradas por agitação ultra-sónica, posteriormente vazadas para um frasco de polietileno contendo bolas de alumina e sujeitas a desaglomeração por diferentes períodos de tempo num moinho de bolas. Este método de moagem lenta representava um risco menor para a integridade do revestimento superficial do pó de AlN pelo H_3PO_4 . Apesar deste cuidado, verificou-se que à medida que a desaglomeração decorria, novas superfícies iam sendo expostas para o meio de dispersão e consequentemente, a quantidade óptima de H_3PO_4 adicionada inicialmente, tornava-se insuficiente para garantir o revestimento das novas superfícies expostas. Por isso, fizeram-se dois incrementos de 0,1-wt.% de H_3PO_4 à suspensão após 10 e 30 minutos de moagem, períodos em que a cinética de desaglomeração era mais rápida. Este procedimento, garantiu uma boa manutenção do grau de protecção das partículas de AlN em relação às reacções de hidrólise e evitou os efeitos negativos de uma elevada concentração inicial de H_3PO_4 na estabilidade das suspensões.

A caracterização reológica das suspensões foi efectuada num reómetro de rotação de tensão controlada (Carrimed, CSL 500, Reino Unido). Foram efectuadas medidas de escoamento, ou seja, a tensão de corte em função da velocidade de corte, na gama de velocidades de corte $0,1-550\text{ s}^{-1}$, ao fim de 10, 30, 60 e 120 min de moagem. As medidas foram efectuadas a 20°C usando como sistema de medida os cilindros concêntricos (diâmetro do cilindro externo $\approx 9,33\text{ mm}$, diâmetro do cilindro interno $\approx 8,60\text{ mm}$). Paralelamente, fazia-se a caracterização granulométrica das amostras recolhidas ao fim dos diferentes tempos de moagem. No intuito de avaliar se o grau de desaglomeração conseguido no moinho de bolas seria satisfatório, efectuou-se um estudo comparativo em moinho planetário à velocidade de 100 rpm, usando o 2-propanol (Riedel de Haen, Aldrich, Alemanha, $\delta = 0,87\text{ g/ml}$) como meio de dispersão e uma concentração de sólidos de 50-vol.%. Ao suprimir os riscos da ocorrência de reacções de hidrólise pelo uso do propanol, era possível recolher informação relevante acerca do efeito que uma moagem mais enérgica teria no grau de desaglomeração máximo possível de atingir para o pó de AlN.

3.2.2. Preparação de suspensões com AlN tratado termoquimicamente com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (Método 2)

Os dispersantes testados na desfloculação do AlN tratado termoquimicamente com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ foram o Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Alemanha) e o Duramax 3005 (Rohm and Haas, EUA). A selecção do tipo e da quantidade de dispersante mais adequado foi feita inicialmente com base nos resultados obtidos com a adição de diferentes percentagens relativamente à massa total de sólidos ($\text{AlN} + \text{CaF}_2$): 0,1-; 0,2-; 0,4-; 0,6-; 0,8-; 1,0- e 1,2-wt.% de cada um dos dispersantes. A concentração de cada dispersante que originava o valor absoluto mais elevado de potencial zeta foi considerada como a concentração requerida para estabilizar os pós de CaF_2 e do AlN em meio aquoso. As quantidades de ambos os dispersantes que mostraram ser mais eficientes na estabilização dos pós de CaF_2 foram posteriormente testadas nos pós de AlN, medindo-se o potencial zeta em função do pH. Desta forma, era testada a eficiência das mesmas condições de

dispersão nos dois pós (CaF_2 e AlN) tendo em vista uma boa estabilização e homogeneização da mistura em suspensão.

Com base nos resultados obtidos a partir dos testes de dispersão e estabilização, preparou-se uma suspensão aquosa contendo 50-vol.% de sólidos totais na razão de 95-wt.% AlN/5-wt.% CaF_2 , usando 1-wt.% de Duramax 3005, uma vez que foi o dispersante que se revelou mais eficiente na estabilização destes pós. A suspensão foi desaglomerada num frasco de polietileno contendo bolas de teflon em moinho de bolas, por diferentes tempos (7, 10 e 19 h). A caracterização reológica foi efectuada num reómetro (Haake, VT 500, Alemanha) usando o sistema MV₂ (volume de amostra 55 ml, Gap 2,6 mm, raio do cilindro 18,4 mm) na gama de velocidades de corte 4,5-450 s⁻¹.

3.3. Resultados

3.3.1. Caracterização de suspensões preparadas com o AlN tratado com H_3PO_4 e CH_3CO_2H (Método 1)

Tal como foi mencionado anteriormente, as concentrações de H_3PO_4 e CH_3CO_2H inicialmente usadas na a preparação das suspensões, 0,2-wt.% e 0,5-wt.%, respectivamente, revelaram-se insuficientes para recobrir toda a superfície das partículas de AlN à medida que iam sendo destruídos os aglomerados e novas superfícies eram expostas para o meio de dispersão. Por este motivo, foram feitas mais 2 adições de 0,1-wt.% H_3PO_4 cada uma, ao fim de 10 e 30 min, durante a desaglomeração de uma suspensão de AlN com 50-vol.% de sólidos totais. Os resultados da evolução granulométrica da suspensão ao fim de 10, 60 e 120 min. de moagem estão patentes na Figuras 3-1.

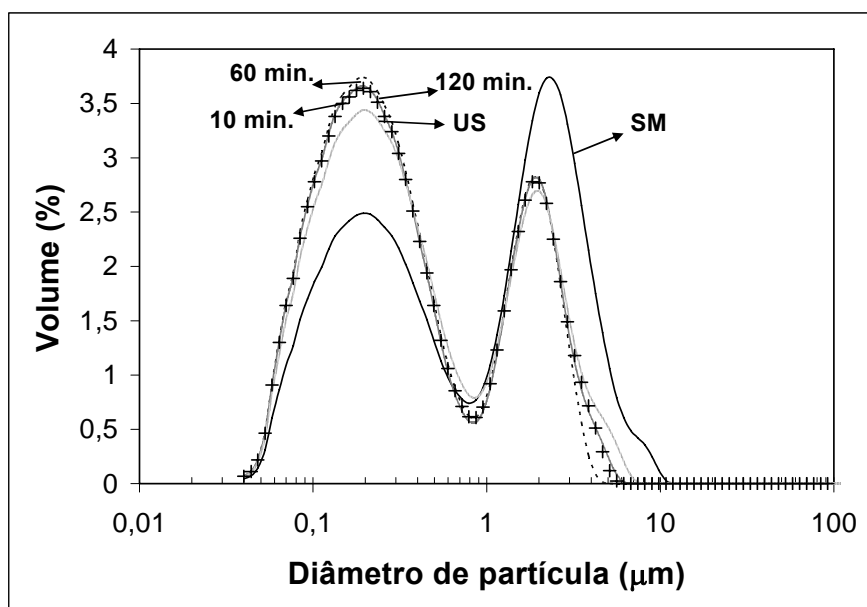


Figura 3-1 Distribuição de tamanhos de partícula do pó de AlN sem moagem (SM) e após desaglomeração de uma suspensão de AlN com concentração total de sólidos de 50-vol.%, em diferentes etapas: após agitação ultra-sónica (US) e ao fim de 10, 60 e 120 min no moinho de bolas.

O pó de AlN sem moagem (SM) apresenta duas populações de partículas de tamanhos diferentes, concentradas a 0,2 e 2,4 μm , e um ombro que se prolonga até $d_p > 10 \mu\text{m}$, que pode ser atribuído a aglomerados mais grossos. Após agitação ultra-sónica (US) a população de partículas mais grossas diminui, originando consequentemente um aumento da população de partículas mais finas e um desvio do tamanho médio das partículas mais grossas para 2,0 μm . Os 10 min de moagem no moinho de bolas levaram a um aumento nas duas populações de partículas, derivados essencialmente dos aglomerados de maiores dimensões. Embora o aumento do tempo de moagem para 60 min tenha melhorado o grau de desaglomeração, o prolongamento do tempo de moagem para 120 min parece ter promovido alguma reaglomeração das partículas, sendo a curva de distribuição granulométrica semelhante à obtida após 10 min de moagem. Portanto, a permanência das duas populações de partículas parecia ser inevitável.

A dúvida quanto à constituição da população de partículas mais grossas ser de aglomerados ou partículas primárias, permanecia ainda nesta fase do trabalho. Por este motivo, decidiu-se fazer um estudo paralelo sobre a evolução da distribuição granulométrica do AlN disperso em meio orgânico (2-propanol) e sujeito a moagem em moinho planetário (mais enérgico e portanto com maior capacidade de destruição de aglomerados ou redução do tamanho de partículas). Neste caso a suspensão de AlN foi também preparada com 50-vol.% de sólidos, para reduzir o número de variáveis. A Figura 3-2 apresenta os resultados da moagem do AlN em 2-propanol ao fim de 2, 6 e 10 h no moinho planetário e compara os resultados com a distribuição granulométrica da suspensão preparada em meio aquoso ao fim de 1 h de moagem no moinho de bolas (0,2 AF + 0,5 AA – 60 min.).

Pode verificar-se que, mesmo após 10 h de moagem em moinho planetário ainda remanesce uma fracção significativa da população inicial de partículas mais grossas, embora o seu tamanho médio tenda a crescer, aumentando concomitantemente a população de partículas mais finas.

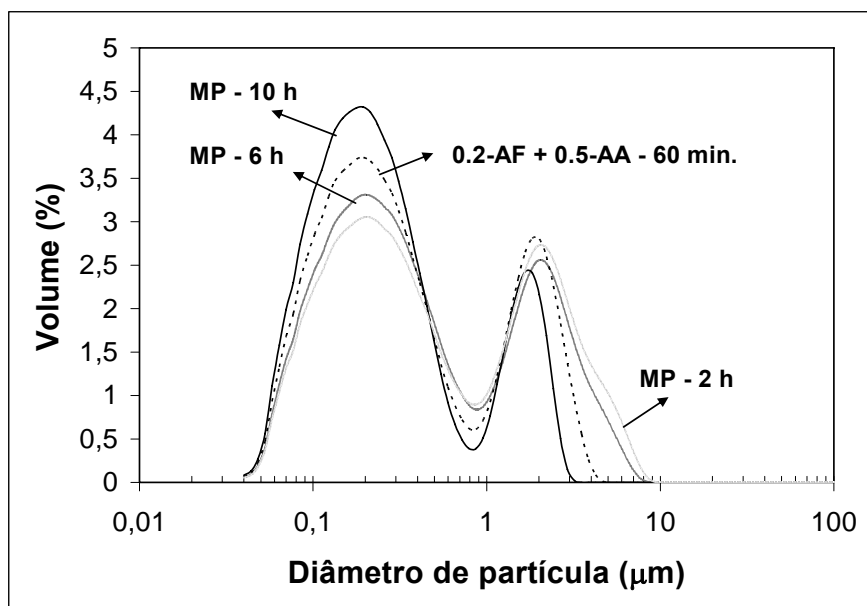


Figura 3-2 Evolução da distribuição do tamanho de partículas de uma suspensão de AlN com 50-vol.% de sólidos em 2-propanol, ao longo da moagem em moinho planetário ao fim de 2, 6 e 10 h. A distribuição granulométrica referente a 0,2 AF + 0,5 AA – 60 min diz respeito a uma suspensão preparada em meio aquoso após 1 h de desaglomeração em moinho de bolas.

É conhecido da literatura que a redução do tamanho das partículas em suspensão afecta a reologia das suspensões (Lewis J., 2000; Olhero, S.M., 2004). A Figura 3-3 apresenta os resultados do comportamento reológico, nomeadamente da tensão de corte em função da velocidade de corte, das suspensões de AlN preparadas com 50-vol.% de sólidos na presença de 0,4-wt.% H_3PO_4 + 0,5-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ao fim de 10, 30, 60 e 120 min de desaglomeração no moinho de bolas.

Todas as suspensões apresentam um carácter reo-espessante bastante acentuado, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da velocidade de corte, comportamento este característico de sistemas dispersos e com concentrações elevadas de sólidos. A presença de aglomerados de partículas grossas e a predominância do mecanismo de estabilização de natureza electrostática serão as razões deste comportamento. De facto, os aglomerados ao

serem deslocados varrem uma área superior e encontram maior oposição ao deslocamento à medida que a velocidade de corte aumenta. Por outro lado, as forças de natureza electrostática têm um alcance maior do que as de natureza estérica, aumentando o volume aparente das partículas e consequentemente, a fracção efectiva de sólidos (Ferreira J.M.F, 1992; Lewis J., 2000). A destruição dos aglomerados com o aumento do tempo de moagem diminui drasticamente o carácter reo-espessante das suspensões, passando a apresentar um comportamento quase Newtoniano, especialmente até velocidades de corte na ordem de 400 s^{-1} .

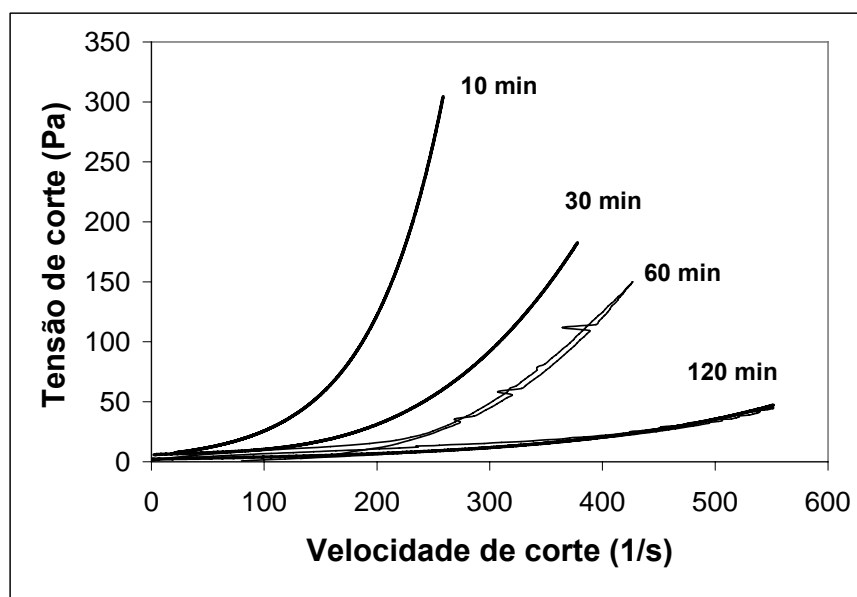


Figura 3-3 Curvas de fluxo das suspensões de AlN com 50-vol.% de sólidos na presença de 0,4-wt.% H_3PO_4 + 0,5-wt.% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ao fim de 10, 30, 60 e 120 min de desaglomeração no moinho de bolas.

3.3.1.1. Efeito da introdução do aditivo de sinterização (CaF_2) nas suspensões

Sendo um dos objectivos deste trabalho a sinterização do AlN a temperaturas inferiores às normalmente usadas neste tipo de materiais, o uso de aditivos de sinterização era essencial. Contudo, o estudo conducente à optimização dos aditivos de sinterização constituiu uma fase posterior do trabalho de investigação, pelo que este assunto só será apresentado no

Capítulo 5. Nesta fase do trabalho era importante averiguar se a sua adição poderia ou não afectar a estabilidade das suspensões. Assim, o primeiro aditivo de sinterização escolhido foi o CaF_2 , tendo sido seleccionado com base em resultados de estudos anteriores (Gross, G.M., 1998) e pelo facto de não possuir oxigénio na sua composição, elemento prejudicial para a condutividade térmica do AlN (assunto que será abordado mais pormenorizadamente no Capítulo 5).

Quando se adicionou o CaF_2 à suspensão, tal como recebido, numa concentração de 5-wt.%, verificou-se que a viscosidade da suspensão aumentou significativamente, impedindo a obtenção da concentração total de sólidos inicialmente conseguida apenas com AlN (50-vol.%). Por este motivo, preparou-se uma suspensão menos concentrada (40-vol.%) e tentou-se incrementar o volume de sólidos de 2,5-vol.% pela acção de moagem, em intervalos de 3 h. A Figura 3-4 mostra o efeito da adição do CaF_2 tal como recebido nas curvas de fluxo das suspensões de AlN contendo 95-wt.% AlN e 5-wt.% de CaF_2 .

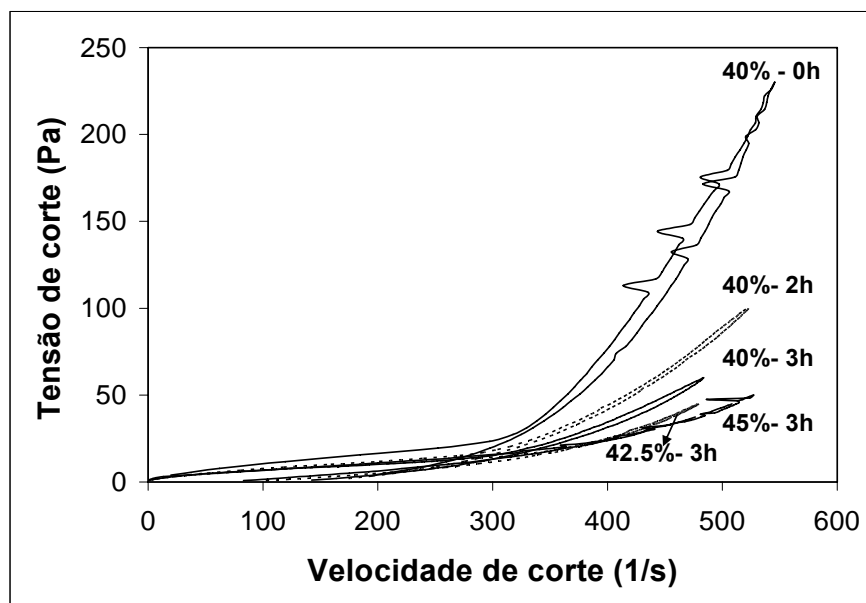


Figura 3-4 Curvas de fluxo de suspensões da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 sem moagem prévia. Os tempos indicados referem-se ao tempo total de desaglomeração para a respectiva concentração de sólidos em suspensão.

Da análise dos resultados é possível verificar que, para além do aumento da viscosidade, a introdução do CaF_2 conferiu às suspensões um carácter fortemente reo-espessante. Este comportamento poderá ser devido à presença de aglomerados de partículas de CaF_2 . Com efeito, as características reo-espessantes tenderam a diminuir com o tempo de desaglomeração, tendo sido possível o aumento gradual da concentração de pós na suspensão ao fim de 3 h de moagem. Este processo incremental do aumento do teor de sólidos requereu mais de 6 h, tendo sido introduzidos na suspensão um total de 5-vol.% de sólidos, atingindo-se uma fracção volúmica final de sólidos de 45-vol.%.

Desta forma, a preparação de suspensões, incluindo o CaF_2 como aditivo de sinterização tal como recebido, adequadas ao processamento coloidal, seria um processo difícil e muito moroso. Com base nestas considerações decidiu-se moer previamente o CaF_2 , e só depois o introduzir nas suspensões. A Figura 3-5 apresenta os resultados da distribuição granulométrica do CaF_2 após diferentes tempos de moagem em moinho planetário.

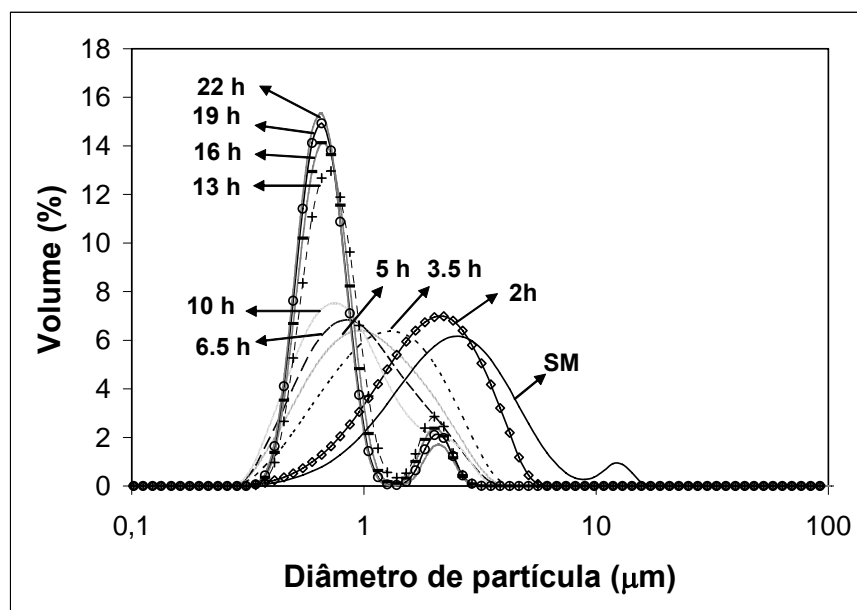


Figura 3-5 Distribuição granulométrica dos pós de CaF_2 ao fim de diferentes tempos de moagem em moinho planetário.

Da análise da Figura 3-5 é possível verificar que foram necessários tempos de moagem longos para se obterem tamanhos de partícula abaixo de 1 μm , facto que poderá dever-se

ao carácter reo-espessante das suspensões, que terá contribuído negativamente para uma moagem mais rápida. A taxa de desaglomeração decresceu com o tempo, tendo sido necessárias 5 h para reduzir o tamanho médio das partículas de (D_{50}) $\approx 2,52$ para $\approx 1,06$ μm e 22 h para que aproximadamente 90% das partículas tivesse um tamanho sub micrométrico.

Após moagem dos pós de CaF_2 , preparou-se uma suspensão aquosa da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 moído (22h de moagem), com uma concentração de sólidos total de 45-vol.%. A Figura 3-6 apresenta os resultados da viscosidade para estas suspensões ao fim de 2 e 5 h de moagem.

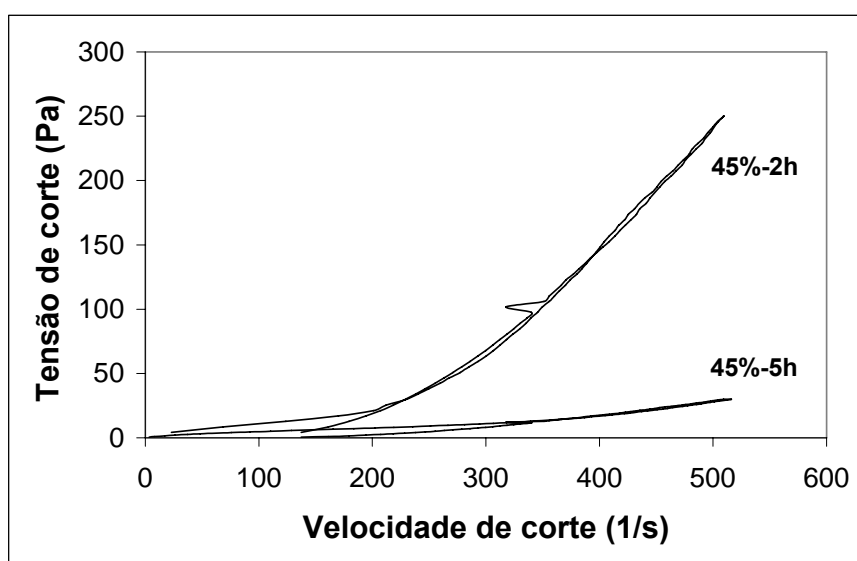


Figura 3-6 Curvas de fluxo de suspensões da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 moído previamente em moinho planetário.

É possível verificar que estas suspensões apresentam um carácter reo-espessante menos acentuado, quando comparado com o da suspensão com a mesma concentração de sólidos e um tempo total de moagem acumulado de 9 h, onde o CaF_2 foi adicionado tal como recebido, sem moagem prévia (ver Figura 3-4). Por outro lado, utilizando o CaF_2 previamente moído foi possível obter uma concentração de sólidos na suspensão inicial superior, comparando com a concentração da suspensão preparada com o CaF_2 tal como recebido. Deste modo, a desaglomeração/redução do tamanho das partículas do aditivo de sinterização teve um efeito positivo na reologia da suspensão, que se irá reflectir numa distribuição mais homogénea dos componentes em suspensão, na densidade dos corpos em

verde, e consequentemente numa melhor sinterabilidade do material, como se verificará posteriormente.

3.3.2. Caracterização de suspensões preparadas com o AlN tratado termoquimicamente com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (Método 2)

A compatibilidade de todos os componentes em suspensão é um factor essencial para se obter uma suspensão bem dispersa e com elevadas concentrações de sólidos. No presente caso, o pó de AlN tratado com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ deve ser compatível com o aditivo de sinterização, CaF_2 , de modo a evitar a heterofloculação dos dois componentes na suspensão. Por este motivo, foi estudada inicialmente a influência do tipo e da quantidade de dois dispersantes, Dopalix CE 64 e Duramax 3005 na variação do potencial zeta dos pós de CaF_2 . A um maior valor absoluto de potencial zeta (neste caso valor de potencial zeta mais negativo) corresponde uma repulsão electrostática mais forte entre as partículas e, consequentemente, uma melhor estabilização electrostática das partículas em suspensão. A Figura 3-7 apresenta a evolução do potencial zeta do CaF_2 com a quantidade de cada um dos dois dispersantes estudados.

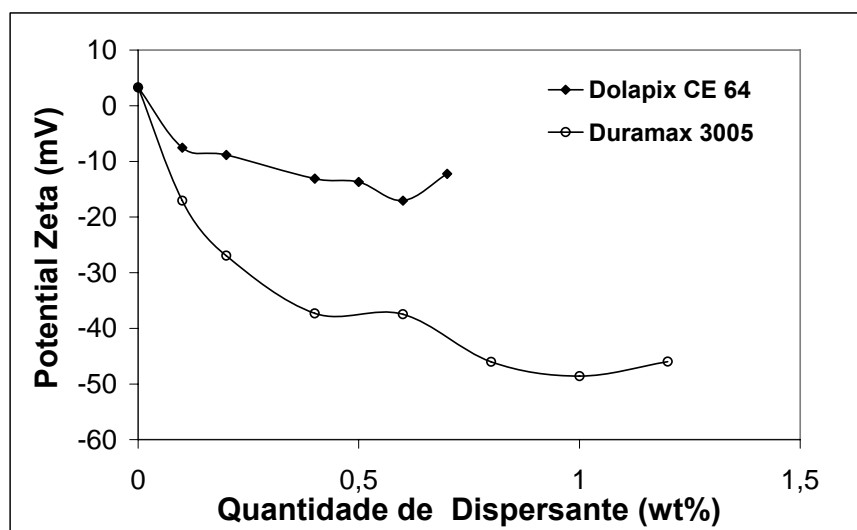


Figura 3-7 Evolução do potencial zeta do CaF_2 com a adição de quantidades (wt.%) crescentes de dois dispersantes (Dolapix CE 64 e Duramax 3005).

Da análise dos resultados obtidos pode verificar-se que o Duramax 3005 é aquele que origina valores absolutos de potencial zeta mais elevados, atingindo cerca de -50 mV para uma adição de 1-wt.%. No caso do Dolapix CE 64, o valor mais negativo de potencial zeta (≈ -18 mV) registou-se para uma adição de 0,6-wt.%. Com base nestes resultados, as quantidades de 1-wt.% de Duramax 3005 e 0,6-wt.% de Dolapix CE 64 foram seleccionadas para prosseguir os estudos.

A Figura 3-8 apresenta as curvas de electroforese do CaF_2 na ausência e na presença de 0,6-wt.% de Dolapix CE 64 e 1-wt.% Duramax 3005. Estes resultados mostram que a superfície das partículas de CaF_2 é caracteristicamente básica, com um $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 11$.

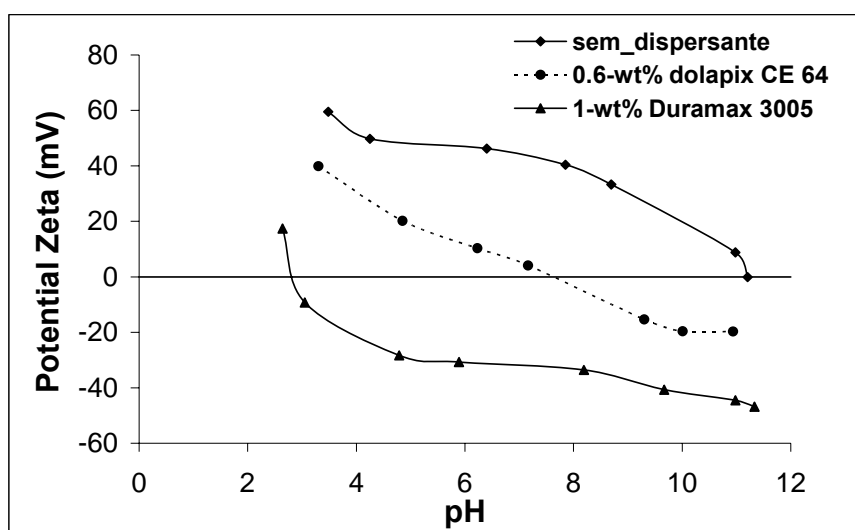


Figura 3-8 Curvas de electroforese do CaF_2 na ausência e na presença de 0,6-wt.% de Dolapix CE 64 e 1-wt.% de Duramax 3005.

Ambos os dispersantes causaram um deslocamento do ponto isoeléctrico (e de toda a curva de electroforese) para valores mais ácidos de pH (cerca de 3,5 unidades de pH no caso do Dolapix CE 64 e cerca de 8 unidades de pH no caso do Duramax 3005), confirmando o carácter aniónico de ambos os dispersantes. Ao pH natural das soluções de dispersante ($\text{pH} \approx 8,5$) os grupos polianiónicos dissociados serão fortemente adsorvidos à superfície das partículas de CaF_2 carregadas positivamente. A comparação entre os dois dispersantes confirma que o Duramax 3005 apresenta maior poder de modificação de carga, o que leva

a concluir que usando 1-wt.% de Duramax 3005 será possível obter valores de potencial zeta suficientemente elevados para a dispersão do CaF_2 em meio aquoso.

As mesmas quantidades dos dois dispersantes foram posteriormente testadas na alteração dos valores de potencial zeta do pó de AlN tratado a 60°C com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. A Figura 3-9 apresenta esses resultados.

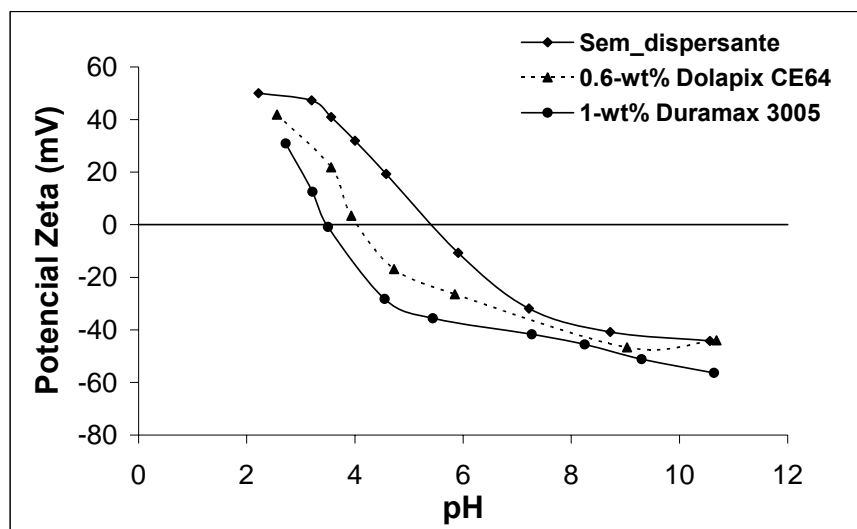


Figura 3-9 Curvas de electroforese do pó de AlN tratado a 60°C com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ na ausência e na presença de 0,6-wt.% de Dolapix CE 64 e 1-wt.% Duramax 3005.

Os resultados obtidos confirmam que o Duramax 3005 é também o dispersante mais eficaz na deslocação para valores de pH mais ácidos do ponto isoelétrico do AlN tratado termoquimicamente, bem como na obtenção de valores de potencial zeta mais negativos no intervalo de pH de interesse para a preparação das suspensões (neutro ou ligeiramente básico).

Comparando com os resultados do potencial zeta obtidos para o aditivo de sinterização, CaF_2 , verifica-se que os deslocamentos dos pH_{iep} pela acção dos dispersantes são menores no caso do AlN tratado. Este resultado não é de todo surpreendente, uma vez que, ao pH natural das soluções do dispersante, a superfície das partículas de AlN tratado estão carregadas negativamente, e a força motriz para a adsorção dos grupos polianiónicos é

menor do que no caso do CaF_2 . Por outro lado, estes resultados sugerem também que o mecanismo de estabilização entre as partículas seja predominantemente de natureza electrostática.

Pode concluir-se destes resultados que é possível obter uma boa dispersão das suspensões de AlN tratado a 60°C com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ na presença de CaF_2 como aditivo de sinterização, usando como dispersante 1-wt.% de Duramax 3005. Usando estas condições, foram preparadas seguidamente suspensões com 50-vol.% de sólidos contendo 95-wt.% AlN tratado e 5-wt.% de CaF_2 na presença de 1-wt.% de Duramax 3005. A Figura 3-10 apresenta o comportamento de fluxo destas suspensões ao fim de 7, 10 e 19 h de desaglomeração em moinho de bolas.

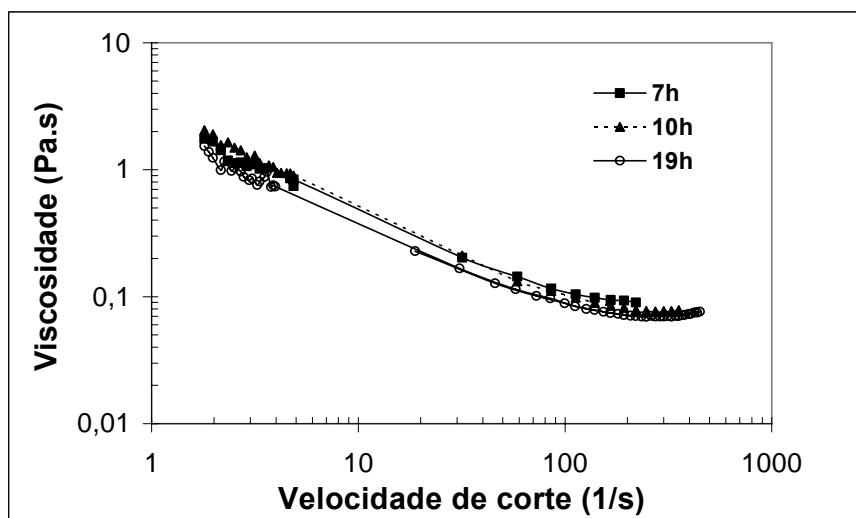


Figura 3-10 Curvas de fluxo das suspensões aquosas de AlN contendo 50-vol.% de sólidos na mistura (95-wt.% AlN tratado e 5-wt.% CaF_2) após diferentes tempos de desaglomeração.

A suspensão apresenta um comportamento reo-fluidificante numa gama de baixas velocidades de corte (até 200 s^{-1}), seguido por um “quase” patamar Newtoniano, finalizando para velocidades de corte mais elevadas com um comportamento ligeiramente reo-espessante, para todos os tempos de desaglomeração testados. Este comportamento é característico de suspensões bastante concentradas e bem dispersas. O comportamento reo-fluidificante corresponde a ruptura gradual da estrutura formada entre as partículas na

suspensão com elevada concentração de sólidos. Aumentando a tensão de corte, as estruturas formadas pelas partículas são destruídas e o líquido retido no interior é libertado, contribuindo para a fluidificação do sistema e permitindo a formação de uma estrutura mais ordenada na direcção do fluxo como resultado da diminuição da viscosidade. Para valores de velocidades de corte mais elevadas o comportamento reológico é maioritariamente determinado pelas interações hidrodinâmicas entre as partículas e portanto pelo seu tamanho e distribuição de tamanhos. De facto, a presença de partículas grossas ou aglomerados de partículas, ou a interacção de tamanhos das partículas dispersas, as quais se espera terem um tamanho aparente superior quando predomina o mecanismo de estabilização electrostática, poderão explicar a elevada resistência ao fluxo a elevadas velocidades de corte (comportamento reo-espessante) (Ferreira, J.M.F., 1992).

Para complementar esta informação foram feitas análises de tamanhos de partícula do pó de AlN tal como recebido (AlN-NT), após tratamento com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (AlN-T-60°C) e da suspensão da mistura 95-wt.% AlN tratado + 5-wt.% CaF_2 após 19 h de desaglomeração (AlN/ CaF_2 -suspensão). Os resultados estão apresentados na Figura 3-11.

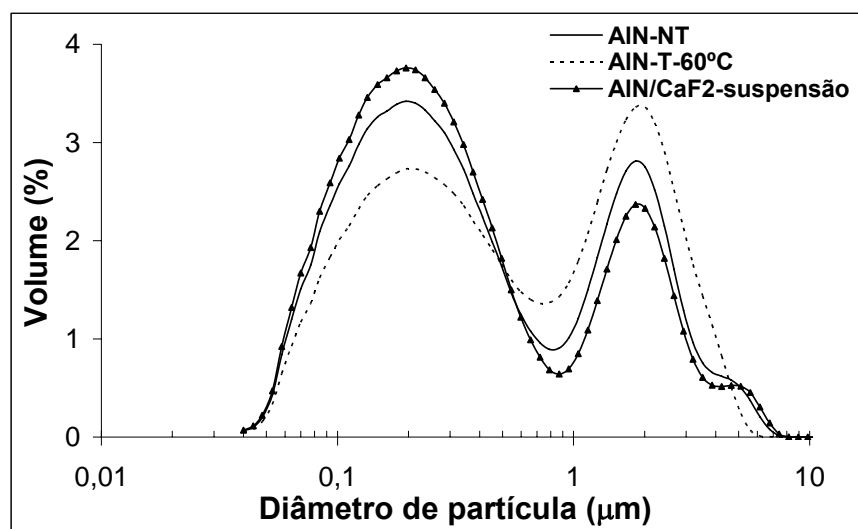


Figura 3-11 Distribuição de tamanhos de partícula do pó de AlN não tratado (AlN-NT), tratado com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (AlN-T-60°C), e da mistura de 95-wt.% AlN tratado + 5-wt.% CaF_2 após 19 h de desaglomeração em moinho de bolas de uma suspensão contendo 50-vol.% de sólidos (AlN/ CaF_2 – suspensão).

Os pós de AlN não tratados apresentam duas populações de partículas, uma mais abundante de partículas finas centrada a 0,2 μm e outra menos abundante de partículas mais grossas centrada a 5,5 μm . É também visível uma pequena população de partículas centrada a 2 μm , referente a aglomerados. O tratamento dos pós de AlN provoca um aumento na intensidade da população das partículas mais grossas concomitantemente com uma diminuição da população das partículas mais finas, o que sugere a ocorrência de aglomeração de partículas aquando o seu tratamento termoquímico superficial. Este resultado era de esperar, uma vez que ao processo de tratamento dos pós a temperaturas relativamente elevadas (60°C) se segue uma etapa de secagem. No entanto, estes aglomerados formados durante o tratamento dos pós são facilmente destruídos durante a etapa de desaglomeração, como se pode ver pela distribuição de tamanhos de partícula após 19 h de moagem da suspensão contendo 50-vol.% de sólidos.

Tal como foi verificado com o método de tratamento do AlN apresentado anteriormente, utilizando H_3PO_4 e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Método-1), seria de esperar que durante a desaglomeração das partículas de AlN tratado termoquimicamente (Método-2) novas superfícies de partículas de AlN fossem expostas para o meio de dispersão e a reacção de hidrólise ocorresse após algumas horas. Contrariamente, este fenómeno não se verificou no AlN tratado termoquimicamente com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, mantendo-se a integridade das partículas durante o tempo de desaglomeração. Este fenómeno pode ser explicado por um lado, pela forte ligação do agente protector, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, à superfície das partículas de AlN e, hipoteticamente pela probabilidade de existir um excesso dessa mesma substância em solução recobrindo as novas superfícies de partículas resultantes da destruição dos aglomerados.

3.3.2.1. Efeito da introdução do aditivo de sinterização (YF_3) nas suspensões

O YF_3 é um outro aditivo de sinterização referido na literatura como sendo eficaz na densificação do AlN a baixas temperaturas (1750°C), favorecendo a condutividade térmica

do material (Hundere, A.M., 1996; 1997; Liu, Y., 1999). Por isso este composto foi, entretanto, adoptado nos estudos de sinterização realizados em paralelo, justificando os estudos de dispersibilidade e compatibilidade com os outros componentes em meio aquoso.

Tal como no caso do CaF_2 , o YF_3 tal como recebido também apresentava um tamanho médio de partícula elevado ($D_{50} \approx 6 \mu\text{m}$), sendo necessário proceder à sua moagem prévia. A Figura 3-12 apresenta a distribuição de tamanhos de partícula do YF_3 sem moagem ($\text{YF}_3\text{-SM}$) e após 48 h de moagem ($\text{YF}_3\text{-48 h}$) em moinho planetário usando etanol como meio de dispersão.

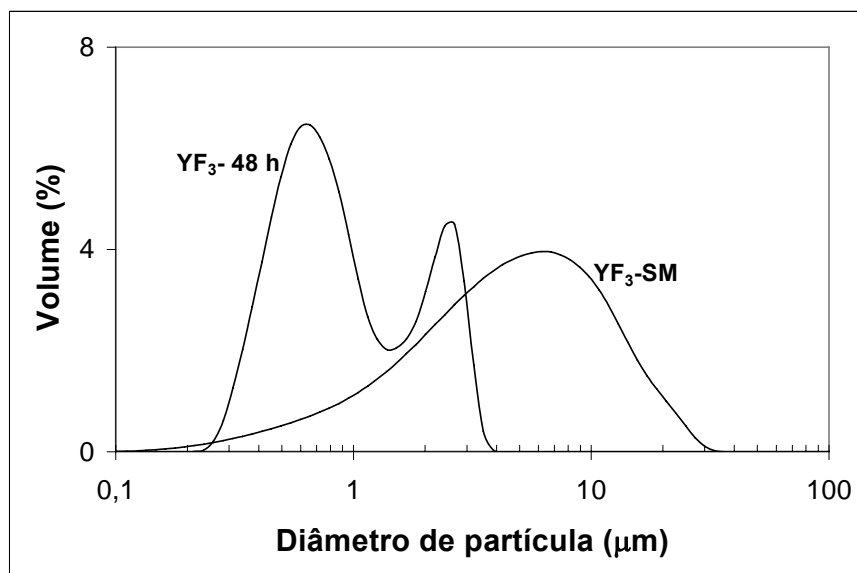


Figura 3-12 Distribuição de tamanhos de partícula do YF_3 tal como recebido ($\text{YF}_3\text{-SM}$) e após 48 h de moagem no moinho planetário ($\text{YF}_3\text{-48 h}$).

O pó de YF_3 tal como recebido apresenta uma distribuição de partículas unimodal com uma longa extensão na região de partículas finas ($<1 \mu\text{m}$). Após 48 h de moagem o pó sofreu uma redução significativa de tamanhos de partícula, passando a uma distribuição bimodal, com a população de partículas mais finas centrada a $\approx 0,6 \mu\text{m}$ e a população de partículas mais grossas centrada a $\approx 3 \mu\text{m}$.

A dispersibilidade do YF_3 em suspensão na presença de Duramax 3005 foi avaliada por electroforese. A Figura 3-13 apresenta o potencial zeta em função do pH dos pós de YF_3 na ausência e na presença de 1-wt.% Duramax 3005 (a quantidade de dispersante que se revelou mais adequada na dispersão dos pós de AlN e CaF_2).

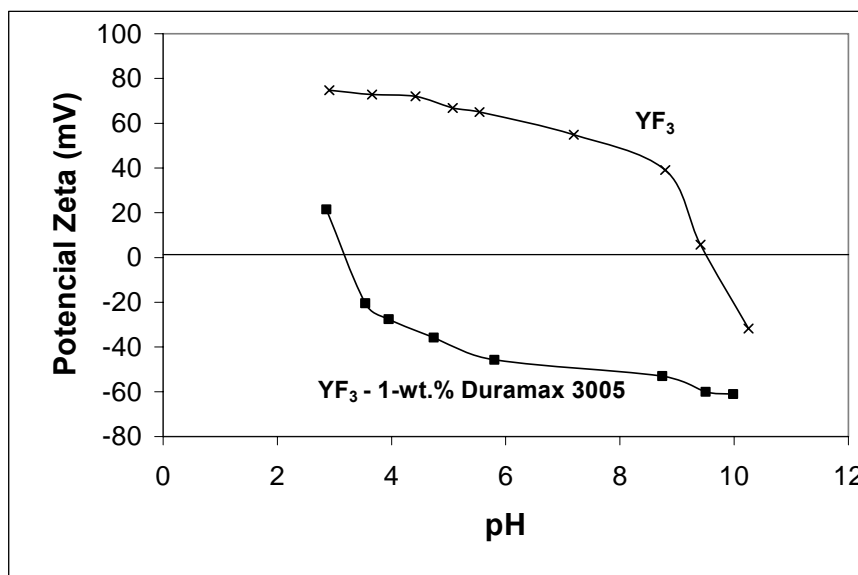


Figura 3-13 Potencial zeta em função do pH do pó de YF_3 na ausência e na presença de 1-wt.% de Duramax 3005.

Pode verificar-se que o pH_{iep} do YF_3 , situado a cerca de pH 9,5, se desloca para a região ácida mais do que 6 unidades de pH, comportamento idêntico ao observado anteriormente para o caso do CaF_2 . Ao pH natural das suspensões (pH 8-9) os grupos polianiónicos dissociados adsorvem fortemente na superfície das partículas positivamente carregadas do YF_3 alterando a sua carga superficial. Estes resultados indicam que ao pH de trabalho (pH 8-9) na presença de 1-wt.% de Duramax 3005, as forças de interação repulsivas entre os vários componentes da suspensão (AlN, YF_3 e CaF_2) predominam mantendo as partículas afastadas umas das outras e promovendo a desfloculação. Esta hipótese é confirmada pela comparação dos resultados de electroforese na presença de 1-wt.% de Duramax 3005 dos três pós diferentes: AlN tratado (AlN-T-60°C) e dos dois aditivos de sinterização (YF_3 e CaF_2) apresentados na Figura 3-14. Estes resultados permitem concluir que o Duramax 3005 é um forte modificador de carga superficial para todos os componentes da suspensão,

originado valores absolutos de potencial zeta suficientemente elevados para permitirem a preparação de suspensões concentradas e estáveis.

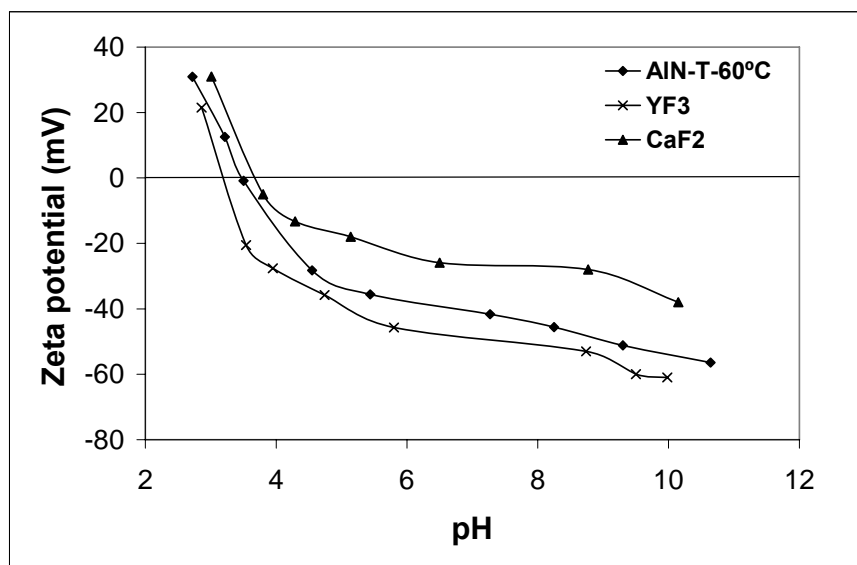


Figura 3-14 Potencial zeta em função do pH dos componentes da suspensão (AlN tratado termoquimicamente com di-hidrogenofosfato de alumínio, YF_3 e CaF_2) na presença de 1-wt.% de Duramax 3005.

A Figura 3-15 apresenta o comportamento de fluxo de uma suspensão aquosa de AlN com uma concentração total de sólidos de 50-vol.% (95-wt.% de AlN tratado termoquimicamente, 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2). Como termo de comparação apresenta-se também a curva de fluxo de uma suspensão com 50-vol.% de sólidos (AlN tratado termoquimicamente) mas sem os aditivos de sinterização.

Notam-se algumas diferenças de viscosidade pouco significativas entre as duas suspensões, sendo os valores mais baixos observados na presença dos aditivos de sinterização. Estes resultados são encorajadores e comprovam que existe uma boa compatibilidade entre todos os componentes em suspensão. As suspensões apresentam um comportamento reo-fluidificante na gama de velocidades de corte testadas, apresentando por isso boas características para o seu processamento pelas variadas técnicas de processamento coloidal.

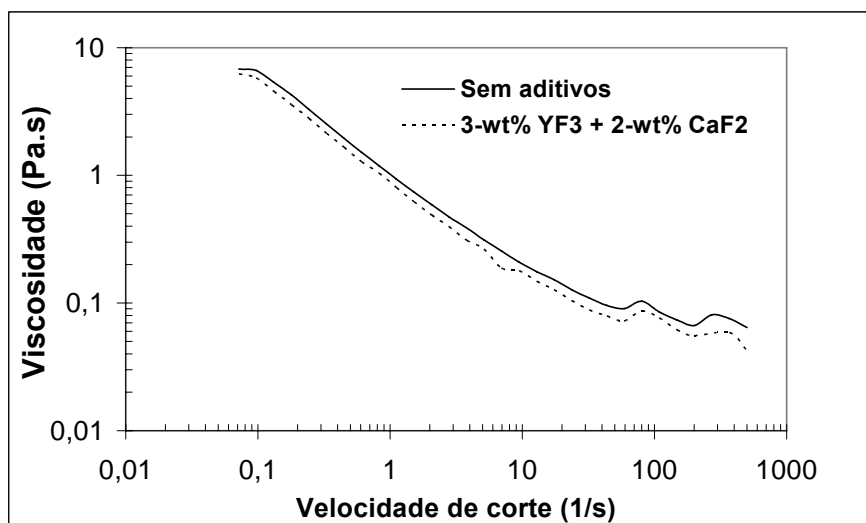


Figura 3-15 Curvas de fluxo de suspensões aquosas de AlN contendo 50-vol.% de sólidos na ausência de aditivos de sinterização e na presença de 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂.

3.4. Conclusões

Dos estudos efectuados visando a obtenção de suspensões concentradas de AlN em meio aquoso é possível concluir que ambos os métodos de tratamento superficial do AlN contra as reacções de hidrólise tornaram viável a preparação de suspensões de AlN, com concentrações de sólidos bastante elevadas (50-vol.%). O primeiro método (Método 1) usa a acção combinada de H₃PO₄ e CH₃CO₂H, sendo o primeiro agente responsável pela protecção e o segundo pela estabilização das partículas. Neste caso, os catiões de Al ficam comprometidos em ligações com as espécies fosfatadas resultantes da dissociação do ácido fosfórico, as quais, combinadas com as moléculas carboxílicas do CH₃CO₂H, deslocam o pH_{Iep} da suspensão para valores mais baixos, promovendo a dispersão das partículas.

Comparado com o Método 2 em que a etapa de tratamento termoquímico do pó precede a etapa de preparação das suspensões, o Método 1 possui algumas desvantagens que derivam

do menor grau de protecção da superfície do pó de AlN contra as reacções de hidrólise, da maior dificuldade de preparação de suspensões com concentrações de sólidos superiores a 40-vol.%, da necessidade de proceder a incrementos do agente protector (H_3PO_4) durante a desaglomeração, e da consequente maior morosidade das operações de preparação das suspensões.

Estas dificuldades foram ultrapassadas com o uso do AlN tratado previamente (tratamento termoquímico), obtendo-se facilmente uma suspensão com 50-vol.% de sólidos sem necessidade de incrementos de pó ou de agente protector. Por outro lado, pelo facto de a ligação do di-hidrogenofosfato de alumínio à superfície das partículas ser de natureza química, o pó de AlN mantém-se estável em suspensão por longos períodos de tempo.

Pelos motivos acima expostos decidiu-se fazer o tratamento do AlN previamente, segundo o Método 2 (usando uma solução de di-hidrogenofosfato de alumínio a 60°C), e preparar posteriormente a suspensão com 1-wt.% de Duramax 3005 (com base na massa de sólidos na suspensão) como agente dispersante. A suspensão resultante com 50-vol.% de sólidos apresenta boas propriedades reológicas, tendo em vista o seu uso no processamento de cerâmicos à base de AlN por diferentes técnicas de consolidação coloidais, que serão apresentadas no Capítulo seguinte.

Capítulo 4

Processamento de corpos em verde de AlN por diferentes técnicas

Enchimento por barbotina

Prensagem a seco a partir de grânulos obtidos por aspersão-congelamento-liofilização de suspensões

Processamento de cintas

4 Processamento de corpos em verde de AlN por diferentes técnicas

4.1. Introdução

A viabilidade de consolidar corpos de AlN por técnicas de processamento coloidal em meio aquoso está inteiramente dependente da qualidade das suspensões. O estado da arte relativo aos estudos visando a obtenção de suspensões concentradas foi apresentado no Capítulo anterior (Capítulo 3). De facto, o ponto-chave da consolidação de corpos pelas várias técnicas de processamento coloidal está na obtenção de suspensões concentradas, bem desfloculadas e estáveis na presença de todos os componentes necessários (ligantes, plastificantes e aditivos de sinterização). As dificuldades na preparação destas suspensões podem ser um factor limitante ao avanço no processamento por via húmida. Por outro lado, a eventual resolução das dificuldades remanescentes ao nível da preparação de suspensões concentradas e do processamento do AlN em meio aquoso teria impactos significativos quer ao nível científico quer ao nível tecnológico, constituindo assim um desafio importante a ser vencido. Além de substituir os solventes orgânicos pela água, a possibilidade de processamento deste material pelas diversas técnicas coloidais abre um leque de oportunidades de preparação de peças de AlN muito vasto, diminuindo os custos de produção.

Neste Capítulo serão apresentados os resultados referentes à consolidação e caracterização dos corpos em verde, obtidos a partir das suspensões coloidais apresentadas no Capítulo 3, por três técnicas de processamento diferentes: o enchimento por barbotina (*slip casting*), a prensagem de grânulos obtidos por aspersão-congelamento-liofilização das suspensões e o processamento de cintas (*tape casting*). No caso da preparação de grânulos e processamento de cintas, onde é necessário o uso de ligantes e plastificantes para melhorar

as propriedades finais do produto, apresenta-se também a caracterização reológica das respectivas suspensões.

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Conformação e caracterização dos corpos em verde obtidos por enchimento por barbotina

As suspensões aquosas preparadas a partir dos pós de AlN protegidos contra as reacções de hidrólise através dos dois métodos de tratamento superficial apresentados no Capítulo 3, foram vazadas em anéis de plástico cilíndricos de dimensões $\phi \approx 25$ mm e $h \approx 5$ mm colocados sobre placas de gesso. No caso das suspensões preparadas a partir do AlN tratado com H_3PO_4 (Método 1) foram obtidas amostras em verde após 10, 30, 60 e 120 min de moagem em moinho de bolas, para avaliação da influência do tempo de moagem no grau de desaglomeração e na capacidade de empacotamento das partículas.

No caso das suspensões preparadas a partir do AlN tratado termoquimicamente (Método 2) utilizou-se um procedimento semelhante visando os mesmos objectivos, mas atendendo à maior estabilidade dos AlN em relação às reacções de hidrólise, os períodos de desaglomeração em moinho de bolas foram alongados para 7, 10 e 19 h.

Numa fase mais avançada do trabalho seleccionou-se o pó de AlN tratado termoquimicamente (Método 2) para preparar suspensões mistas incluindo os aditivos de sinterização visando a consolidação de corpos em verde com elevado grau de homogeneidade. Os objectivos finais eram: (i) alcançar graus de densificação elevados através da sinterização sem o auxílio de pressão externa e a temperaturas inferiores às habitualmente usadas para os cerâmicos à base de AlN; (ii) obtenção de condutividades térmicas comparáveis às dos produtos comerciais à base de AlN. Para tal, estudaram-se os efeitos da adição de diferentes quantidades e razões de CaF_2 e YF_3 nas características dos

corpos consolidados por enchimento por barbotina, quer em verde, quer depois de sinterizados. Os códigos das amostras e as respectivas composições estão apresentados na Tabela 4-1.

Todos os corpos em verde foram deixados à temperatura ambiente durante 24h e posteriormente secos em estufa a 40°C/24h e a 100°C/24h. A densidade em verde foi depois determinada através do método de Arquimedes por imersão em mercúrio.

Tabela 4-1 Códigos e respectivas composições das amostras de AlN preparadas por enchimento por barbotina em meio aquoso.

<i>Código da amostra</i>	<i>AlN</i> (wt. %)	<i>YF₃</i> (wt. %)	<i>CaF₂</i> (wt. %)
0Y5Ca	95	0	5
3Y0Ca	97	3	0
2Y1Ca	97	2	1
3Y2Ca	95	3	2
4Y2Ca	94	4	2
4Y3Ca	93	4	3

4.2.2. Conformação e caracterização dos corpos em verde obtidos por prensagem a seco

O pó de AlN tratado termoquimicamente (Método 2) revelou-se mais adequado para o processamento coloidal em meio aquoso, permitindo obter suspensões mais estáveis e com concentrações de sólidos mais elevadas. Por isso o pó tratado pelo Método 2 foi o seleccionado para a preparação de suspensões a serem usadas quer para a produção de grânulos quer para o processamento de cintas.

As suspensões destinadas à preparação de grânulos por aspersão-congelamento-liofilização foram inicialmente preparadas com 50-vol.% de sólidos usando como dispersante 1-wt.% de Duramax 3005, tal como descrito na Secção 3.2.2, Capítulo 3. Contudo, verificou-se que sob a acção das velocidades de corte elevadas a que as suspensões eram sujeitas ao passarem através do bico de pulverização, havia o risco de entupimento. Por isso, após moagem as suspensões eram diluídas para 40-vol. % de forma a obter uma viscosidade mais baixa e um comportamento reológico mais adequado para a preparação de grânulos, evitando o entupimento do orifício de saída da suspensão. Para garantir uma melhor compactação dos grânulos e um manuseamento fácil das amostras após a prensagem, adicionaram-se diferentes quantidades de ligante (Mowilith DM 2HB, Clariant, Espanha) e plastificante (polietilenoglicol, PEG200, Aldrich, Alemanha). O ligante consiste numa emulsão polimérica comercial constituída por pequenas partículas com um diâmetro médio de 0,3-2 μm , numa concentração total de 53-wt.%, apresentando um valor de pH aproximadamente de 4. Devido à sua baixa temperatura de transição vítrea (aproximadamente: -10°C) apresenta flexibilidade suficiente à temperatura ambiente. Para a preparação dos grânulos foram testadas duas proporções diferentes de ligante e de plastificante: 5-wt.% ligante com 2,5-wt.% PEG 200 e 3-wt.% ligante com 1,5-wt.% PEG 200, quantidades calculadas com base na fracção total de sólidos na suspensão. As suspensões com os aditivos de processamento eram agitadas durante 1 h de forma a garantir uma boa homogeneização de todos os componentes e, posteriormente caracterizadas através de medidas reológicas usando um reómetro rotacional (Bohlin C-VOR Instruments, Reino Unido) com configuração cone e prato (4° , 40 mm, e Gap-150 μm). Foram efectuadas medidas de fluxo num intervalo de velocidades de corte entre 0,1 e 500 s^{-1} e testes de destruição e de recuperação da estrutura das suspensões (tixotropia), aplicando inicialmente uma velocidade de corte de 50 s^{-1} durante um intervalo de tempo de 1 minuto (fase de destruição da estrutura), seguida de uma velocidade de corte baixa de 1 s^{-1} durante um intervalo de tempo de 5 minutos (fase de recuperação da estrutura).

Os grânulos foram preparados usando o equipamento descrito no Capítulo 1 (Secção 1.3.3, Figura 1.4). As suspensões eram bombeadas através de uma bomba peristáltica e simultaneamente aspergidas pela acção do ar comprimido para um recipiente contendo azoto líquido o qual congelava rapidamente as gotículas de suspensão. Os grânulos

formados eram depois secos num liofilizador durante 48 h e posteriormente passados através de um peneiro de 500 µm de forma a retirar os aglomerados de grânulos ou gotículas de suspensão mal formadas. Os grânulos assim obtidos foram depois observados por microscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão) e usados para a consolidação de corpos por prensagem a seco.

As amostras cilíndricas com 2 cm de diâmetro e 0,4 cm de espessura foram consolidadas por prensagem uniaxial sob uma pressão de 90 MPa durante 30 s, seguida de prensagem isostática a 200 MPa durante 60 s. As amostras prensadas foram caracterizadas através de medidas de densidade em verde usando o princípio de Arquimedes. Os resultados mostraram que o menor teor de aditivos de processamento testado (3-wt.% ligante e 1,5-wt.% plastificante) era suficiente para a prensagem a seco, tendo estas quantidades sido posteriormente adoptadas para a consolidação de amostras por prensagem a seco destinadas aos estudos de sinterização.

No caso da prensagem a seco, e com base nos estudos de sinterização entretanto realizados em amostras obtidas por enchimento por barbotina, apenas três das formulações anteriormente testadas foram aqui seleccionadas. A Tabela 4-2 apresenta os códigos das amostras e as respectivas composições.

Tabela 4-2 Códigos e respectivas composições das amostras preparadas por prensagem a seco de grânulos.

<i>Código da amostra</i>	<i>AlN</i> (wt. %)	<i>YF₃</i> (wt. %)	<i>CaF₂</i> (wt. %)	<i>Ligante</i> (wt. %)	<i>Plastificante</i> <i>PEG 200</i> (wt. %)
3Y2Ca/3L-1.5 P200	95	3	2	3	1,5
4Y2Ca/3L-1.5 P200	94	4	2		
4Y3Ca/3L-1.5 P200	93	4	3		

4.2.3. Conformação e caracterização dos corpos em verde obtidos por processamento de cintas

Tal como foi mencionado para a preparação dos grânulos, a suspensão base usada na preparação de cintas foi preparada com 50-vol.% de sólidos como se descreve no Capítulo 3, Secção 3.2.2. O procedimento da adição dos ligantes e plastificantes foi também o mesmo usado na produção dos grânulos, com excepção das quantidades. De facto, a concentração de sólidos, a natureza e a quantidade dos ligantes e plastificantes utilizados nas cintas têm grande influência na flexibilidade e nas propriedades finais das cintas. Baixas quantidades de ligante/plastificante ou incompatibilidades entre eles em suspensão podem originar segregação ou fissuras no produto final. Desta forma, manteve-se a concentração de sólidos da suspensão (50-vol.%) e testaram-se diferentes quantidades e proporções de ligantes e plastificantes, respectivamente: 8/4-; 10/5- e 15/7,5-wt.%, (percentagens calculadas com base na concentração de sólidos da suspensão). A Tabela 4-3 apresenta os códigos das amostras e as respectivas composições.

O ligante utilizado foi o mesmo para a produção de grânulos (Mowilith DM 2HB, Clariant, Espanha) e como plastificantes testaram-se dois da mesma natureza mas com pesos moleculares diferentes (polietilenoglicol, PEG 200 e PEG 400, Aldrich, Alemanha). O procedimento seguido para a caracterização reológica das suspensões foi o mesmo apresentado anteriormente na Secção 4.2.2. A homogeneidade das cintas produzidas foi avaliada por microscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão).

Tabela 4-3 Códigos e respectivas composições das amostras de AlN preparadas por processamento de cintas.

<i>Código da amostra</i>	<i>AlN (wt. %)</i>	<i>YF₃ (wt. %)</i>	<i>CaF₂ (wt. %)</i>	<i>Ligante (wt. %)</i>	<i>Plastificante PEG 200 (wt. %)</i>	<i>Plastificante PEG 400 (wt. %)</i>
3Y2Ca/8L-4 P200	95	3	2	8	4	---
3Y2Ca/8L-4 P400	95	3	2	8	---	4
3Y2Ca/10L-5 P200	95	3	2	10	5	---
3Y2Ca/10L-5 P400	95	3	2	10	---	5
3Y2Ca/15L-7.5 P200	95	3	2	15	7,5	---
3Y2Ca/15L-7.5 P400	95	3	2	15	---	7,5

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Caracterização dos corpos em verde obtidos por enchimento por barbotina com o AlN tratado por adsorção física com H₃PO₄ e CH₃CO₂H (Método 1)

A Tabela 4-4 apresenta a evolução da densidade em verde com o tempo de moagem, das amostras consolidadas por enchimento por barbotina a partir das suspensões obtidas com o AlN tratado com H₃PO₄ e CH₃CO₂H de acordo com o Método 1.

Da análise dos resultados, pode verificar-se que o grau de empacotamento aumenta sempre com o tempo de moagem, sendo possível obter densidades em verde tão elevadas como 61.5% (com base na densidade teórica (DT) do AlN), características de sistemas bem dispersos. O aumento da densidade em verde com o tempo de moagem não é um resultado

surpreendente, uma vez que os aglomerados de partículas vão sendo destruídos, obtendo-se uma suspensão mais fluida com uma distribuição homogênea de partículas e, consequentemente, um grau de empacotamento superior.

Tabela 4-4: Densidades em verde dos corpos obtidos a partir de uma suspensão de pós de AlN tratados ($0,4\text{-wt\%}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4 + 0,5\text{-wt\%}\cdot\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) concentrada a 50-vol.%, ao fim de diferentes tempos de moagem (10, 30, 60 e 120 min.)

<i>Tempo de moagem (min.)</i>	<i>Densidade em verde (%DT)</i>
10	$59,1 \pm 0,3$
30	$60,8 \pm 0,1$
60	$61,2 \pm 0,06$
120	$61,5 \pm 0,2$

Além de ser possível obter corpos simples de AlN processados por enchimento por barbotina, foi também possível preparar outros corpos de formas geométricas mais complexas, tal como se ilustra na Figura 4-1, com alguns exemplos de cadinhos de AlN obtidos por enchimento por barbotina em meio aquoso.

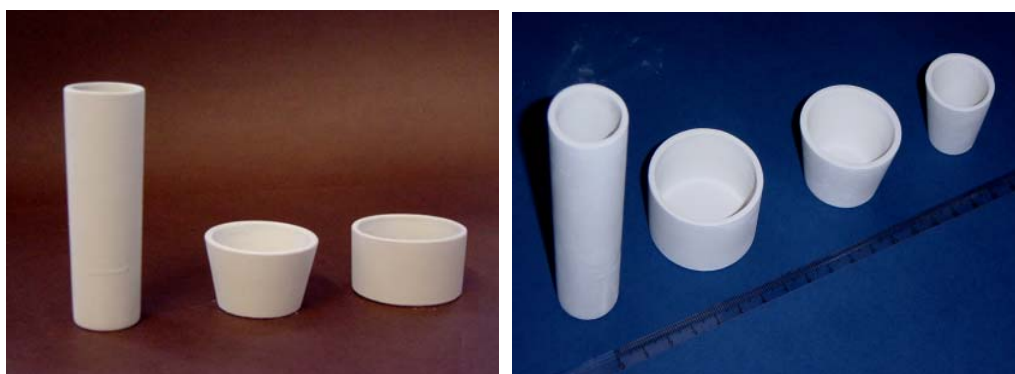


Figura 4-1 Cadinhos de AlN obtidos por enchimento por barbotina em meio aquoso

A obtenção deste tipo de peças a partir das suspensões de AlN em meio aquoso pretende mostrar a versatilidade destas suspensões na preparação de peças de AlN nas mais variadas formas pelo método de enchimento por barbotina.

4.3.2. Caracterização dos corpos em verde obtidos por enchimento por barbotina com o AlN tratado termoquimicamente com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (Método 2)

Tendo como objectivo estudar o efeito da moagem no empacotamento das partículas durante o enchimento, avaliou-se a densidade das amostras da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 , preparadas com o AlN tratado com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Como seria de esperar verificou-se que a densidade em verde aumentou com o aumento do tempo de moagem, atingindo cerca de 62-wt.% após 19 h de moagem (Tabela 4-5).

A Figura 4-2 ilustra as amostras de AlN obtidas por enchimento por barbotina em meio aquoso, usando suspensões com o AlN tratado com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ao fim de 19 h de moagem.



Figura 4-2 Amostras de AlN em verde obtidas por enchimento por barbotina a partir da mistura 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 , usando o AlN termoquimicamente tratado.

Tal como foi já mencionado, os primeiros ensaios de sinterização revelaram que, embora a adição de 5-wt.% CaF₂ permitisse a densificação das amostras a baixas temperaturas, a sua condutividade térmica não era satisfatória. Por este motivo, decidiu-se estudar o efeito da adição conjunta de YF₃ e CaF₂ em diferentes razões e quantidades, e individualmente ou em misturas. A Tabela 4-5 apresenta os resultados das densidades em verde das amostras das diferentes composições apresentadas na Tabela 4-1. A título de comparação é também apresentada a densidade das amostras de AlN puro (sem aditivos de sinterização).

Tabela 4-5 Densidades em verde das amostras de AlN na presença de diferentes quantidades de aditivos de sinterização (ver também Tabela 4-1), obtidas por enchimento por barbotina usando o AlN tratado termoquimicamente com Al(H₂PO₄)₃.

<i>Amostras</i>	<i>Densidade em verde (%DT)</i>
0Y5Ca	62,0 ± 0,9
3Y0Ca	64,8 ± 0,4
2Y1Ca	62,7 ± 0,04
3Y2Ca	65,6 ± 0,3
4Y2Ca	63,9 ± 0,2
4Y3Ca	66,3 ± 0,03
Sem aditivos	61,9 ± 1,3

Os valores relativamente elevados de densidade obtidos em geral para todas as amostras, quando comparadas com as amostras obtidas a partir das suspensões preparadas pelo Método 1, comprovam o elevado grau de dispersão das suspensões, bem como as interacções favoráveis entre as partículas dos componentes de naturezas diferentes presentes na suspensão. A suspensão sem quaisquer aditivos de sinterização originou a densidade em verde mais baixa, embora o valor de 61,9-wt.% já indique um bom empacotamento de partículas. A densidade em verde melhora na presença dos aditivos de sinterização, obtendo-se o valor mais elevado ($\approx 66\%$) nas amostras preparadas a partir da suspensão com 4-wt.% YF₃ e 3-wt.% CaF₂ (4Y3Ca). Comparando os valores obtidos para as amostras 0Y5Ca e 3Y0Ca que contêm apenas um dos dois aditivos, 5-wt.% CaF₂ e 3-

wt.% YF_3 respectivamente, pode concluir-se que a presença de YF_3 favorece a obtenção de amostras em verde mais densas. Considerando as semelhanças entre as distribuições de tamanhos de partícula dos dois aditivos de sinterização após moagem, estas diferenças observadas nas densidades em verde podem ser devidas a: (i) diferentes valores de gravidade específica dos aditivos de sinterização, (ii) obtenção de um melhor grau de estabilização na presença de YF_3 . De facto, ao pH natural das suspensões (pH \approx 8,5) na presença de 1-wt.% Duramax, as partículas de YF_3 apresentam valores de potencial zeta superiores ao CaF_2 , ou mesmo ao AlN (Figura 3-14, Capítulo 3). Este aumento das forças repulsivas entre as partículas mantém-nas afastadas umas das outras, melhorando consequentemente o grau de estabilização das suspensões e o empacotamento das partículas.

4.3.3. Caracterização dos corpos em verde obtidos por prensagem a seco

O comportamento reológico das suspensões é de primordial importância não só nas técnicas de processamento coloidal, mas também na produção de grânulos por aspersão-congelamento-liofilização. As suspensões não devem apresentar comportamentos reo-espessantes e viscosidades elevadas, uma vez que podem originar grânulos sem a forma geométrica desejada (a suspensão é aspergida em fio e não em gotículas) e provocar o entupimento dos orifícios de saída da suspensão, respectivamente. Por outro lado, uma viscosidade demasiado baixa pode originar a diminuição do tamanho e da densidade dos grânulos. Obter um bom compromisso entre estes dois extremos é portanto uma meta a alcançar.

A Figura 4-3 apresenta as curvas de fluxo das suspensões de AlN em meio aquoso contendo 40-vol.% de sólidos e a mistura de aditivos de sinterização 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na ausência de ligante e plastificante e na presença de diferentes quantidades destes aditivos orgânicos (5-wt.% ligante + 2,5-wt.% PEG 200 e 3-wt.% ligante + 1,5-wt.% PEG 200).

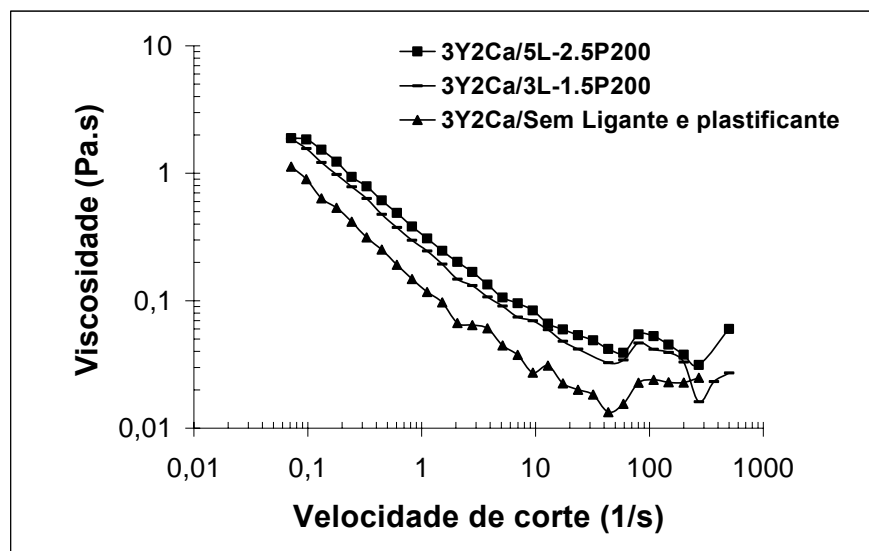


Figura 4-3 Curvas de fluxo referentes a suspensões de AlN em meio aquoso contendo 40-vol.% de sólidos, dos quais 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na ausência e na presença de diferentes quantidades de ligante e plastificante: 5-wt.% Ligante + 2,5-wt.% PEG 200 (5L-2.5P200); 3-wt.% Ligante + 1,5-wt.% PEG 200 (3L-1.5P200).

Todas as suspensões apresentam comportamentos reo-fluidificantes para baixas velocidades de corte, com tendência para reo-espessante para velocidades de corte mais elevadas ($>100 \text{ s}^{-1}$). Uma vez que, durante a preparação dos grânulos, a suspensão é bombeada a uma velocidade de corte de 90 s^{-1} , pode afirmar-se que este comportamento reo-espessante não interfere na obtenção de grânulos com a forma e homogeneidade desejadas. Comparando as viscosidades das suspensões na ausência e na presença de aditivos orgânicos, verifica-se que o aumento da quantidade destas substâncias origina um aumento da viscosidade, sem alterar o comportamento reológico ao longo de toda a gama de velocidades de corte usada. Este ligeiro aumento da viscosidade sem provocar a dilatância da suspensão é portanto benéfico para a produção dos grânulos, conferindo boa fluidificação da suspensão durante o processo de produção e, melhorando a estabilidade e prensabilidade dos grânulos após a sua formação.

O acesso às propriedades tixotrópicas das suspensões fez-se através da aplicação de dois valores de velocidades de corte fixos, inicialmente 50 s^{-1} durante 1 min (fase de

decomposição estrutural), seguida de uma redução brusca de $\dot{\gamma}$ para 1 s^{-1} , mantida durante um intervalo de tempo de 5 minutos (fase de reconstituição estrutural). A resposta dos sistemas analisados, já mencionados anteriormente, em termos de viscosidade em função do tempo, apresenta-se na Figura 4-4.

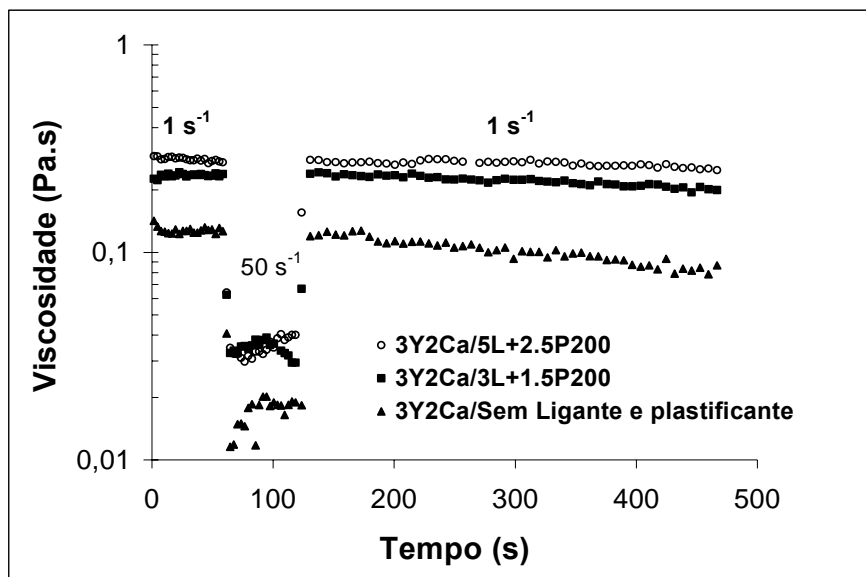


Figura 4-4 Viscosidade em função do tempo de suspensões de AlN em meio aquoso com 40-vol.% de sólidos, dos quais 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na ausência e na presença de diferentes combinações de ligante e plastificante (3-wt.% ligante + 1,5-wt.% PEG 200 e 5-wt.% ligante + 2,5-wt.% PEG 200).

As suspensões apresentam uma rápida regeneração da estrutura quando se diminui abruptamente a velocidade de corte após terem sido submetidas a velocidades de corte superiores. Após a regeneração inicial, o nível de viscosidade tende a manter-se constante para as suspensões aditivadas com ligantes e plastificantes, enquanto a viscosidade da suspensão sem os aditivos de processamento tende depois a diminuir ligeiramente ao longo do tempo. Os ligantes e plastificantes apresentam portanto um papel importante na regeneração da estrutura da suspensão e na sua estabilidade ao longo do tempo, acentuando-se com o aumento das suas quantidades.

As Figuras 4-5 e 4-6 mostram a morfologia dos grânulos obtidos a partir das suspensões com 40-vol.% de sólidos, tendo como aditivos de sinterização 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 ,

na presença das duas razões ligante/plastificante estudadas, 3/1,5; e 5/2,5–wt.%, respectivamente.

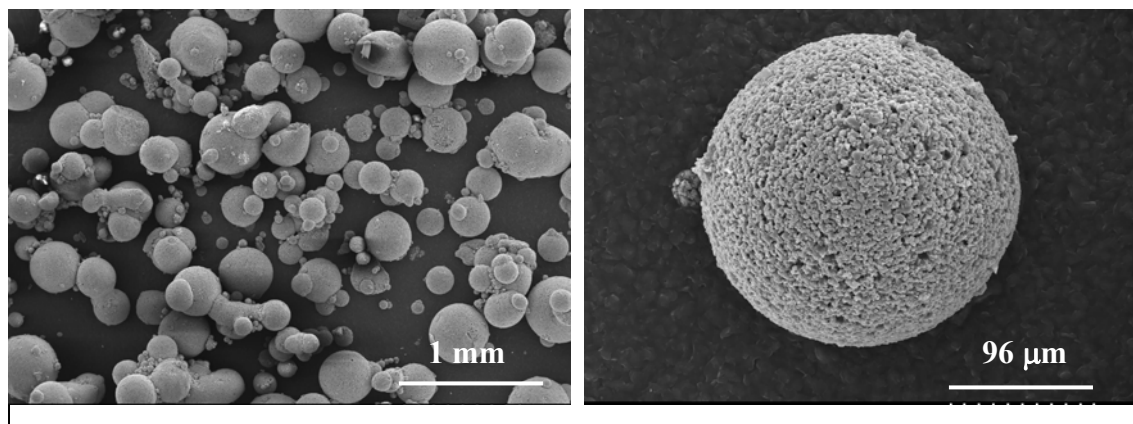


Figura 4-5 Grânulos de AlN obtidos a partir de uma suspensão com 40-vol.% de sólidos com 3-wt.% de ligante e 1,5-wt.% de plastificante PEG 200.

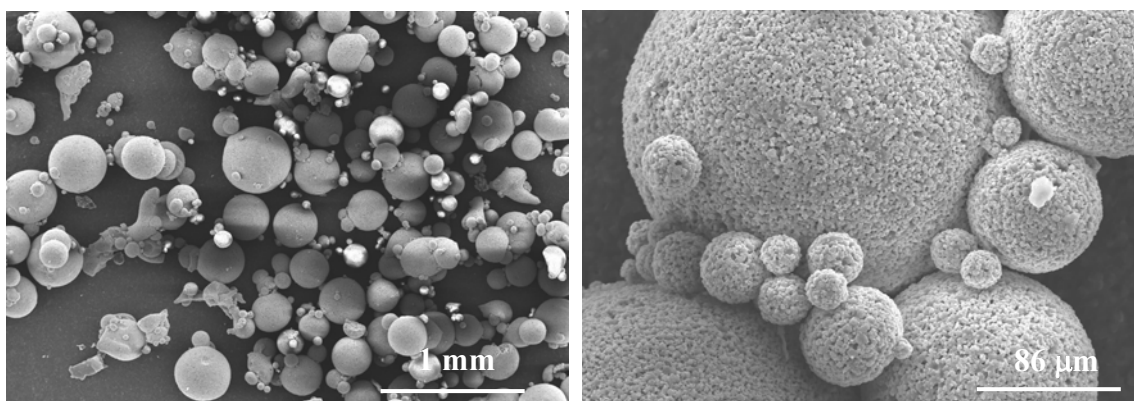


Figura 4-6 Grânulos de AlN obtidos a partir de uma suspensão com 40-vol.% de sólidos com 5-wt.% de ligante e 2,5-wt.% de plastificante PEG 200.

Como se pode visualizar através das imagens, quando se duplica a quantidade de ligante e plastificante não se verificam diferenças significativas nas características físicas e morfológicas dos grânulos. Este resultado está de acordo com os resultados do comportamento reológico apresentados na Figura 4-3, onde a viscosidade das suspensões na presença dos aditivos orgânicos não tem variações muito significativas com a variação das quantidades. A homogeneidade de todos os componentes em suspensão e da compatibilidade entre ligantes e plastificantes foi determinante para a reprodutibilidade das

características dos grânulos, nomeadamente: (i) tamanho ($\approx 100\text{-}800\ \mu\text{m}$), (ii) distribuição alargada de tamanhos e (iii) predominância da forma esférica quase perfeita, e superfícies lisas.

No entanto, apesar de não se verificarem grandes diferenças com a variação da quantidade de substâncias orgânicas, é de esperar que a presença de quantidades superiores de ligantes e plastificantes afectem a habilidade de compactação dos grânulos durante a prensagem e assim a densidade em verde das amostras. Verificou-se que o teor de aditivos de processamento mais elevado originava valores de densidade em verde ligeiramente mais elevados (cerca de 3%). Por outro lado, considerou-se que maiores quantidades destas substâncias poderiam ser prejudiciais na etapa de queima dos ligantes que antecede a sinterização dos materiais, originar defeitos na estrutura e, consequentemente, deteriorar as propriedades finais do material. Desta forma, e uma vez que 3-wt.% ligante e 1,5-wt.% plastificante foram suficientes para obter grânulos com boa aptidão à prensagem, este teor de aditivos de processamento foi seleccionado para prosseguir os estudos.

Usando estas quantidades de ligante e de plastificante, prepararam-se grânulos com diferentes teores de aditivos de sinterização que foram posteriormente prensados. A Tabela 4-6 apresenta os valores das densidades em verde das amostras obtidas após os sucessivos processos de prensagem a seco uniaxial, e isostática.

Tabela 4-6 Densidade em verde dos corpos prensados a seco a partir de grânulos, contendo diferentes quantidades de aditivos de sinterização na presença de 3-wt.% de ligante e 1,5-wt.% de plastificante (ver composições na Tabela 4-2)

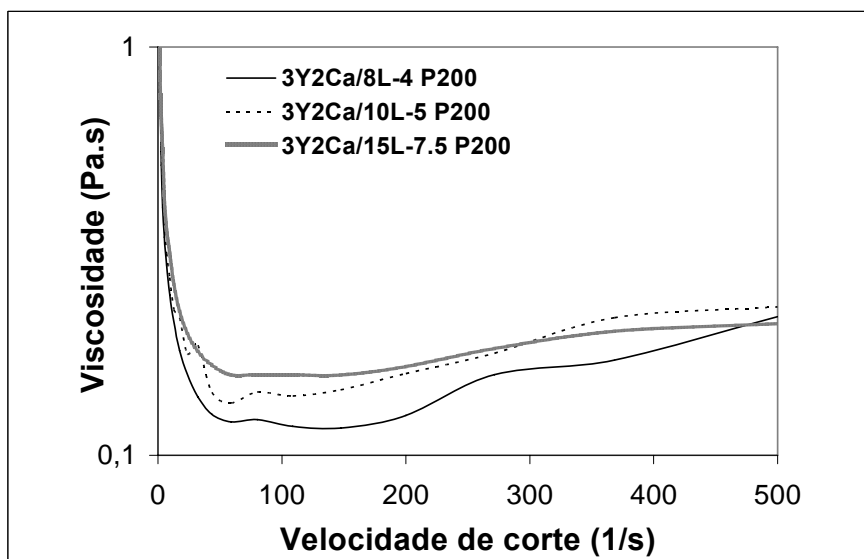
	<i>3Y2Ca/3-1.5 P200</i> (%DT)	<i>4Y2Ca/3-1.5 P200</i> (%DT)	<i>4Y3Ca/3-1.5 P200</i> (%DT)
Prensagem uniaxial	59,9	60,8	61,0
Prensagem isostática	63,6	61,0	65,3

Dos resultados obtidos é possível verificar que, independentemente da composição, as densidades em verde aumentam quando as amostras são submetidas a prensagem isostática após a prensagem uniaxial. A prensagem isostática promove um melhor empacotamento das partículas aumentando a retracção dos corpos. Comparando as diferentes composições testadas para o mesmo tipo de prensagem, não se verificam diferenças significativas entre as amostras prensadas apenas uniaxialmente, embora tendam a acentuar-se após prensagem isostática. De uma forma geral pode afirmar-se que todas as amostras apresentam valores de densidade em verde relativamente elevados que indiciam graus de dispersão elevados nas suspensões originais e um teor adequado dos aditivos de processamento.

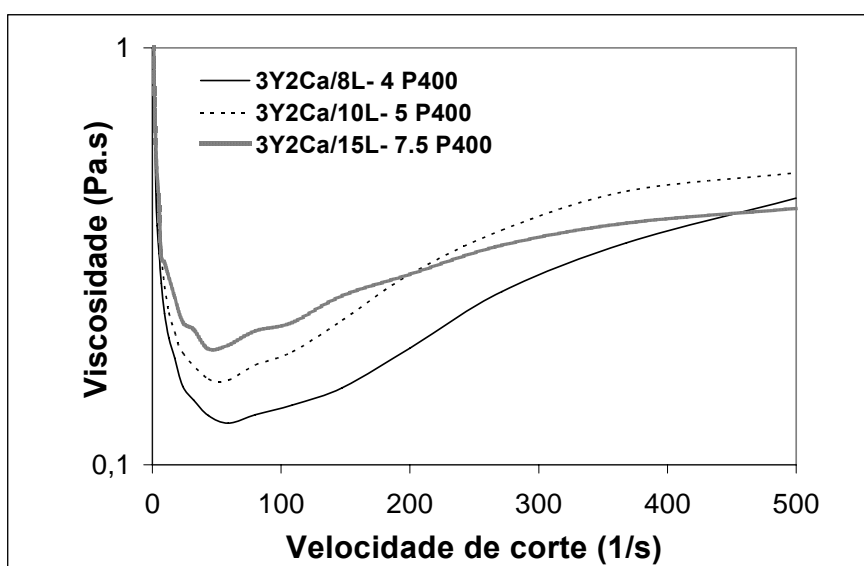
4.3.4. Caracterização dos corpos em verde obtidos por processamento de cintas

A quantidade de aditivos de processamento, tais como dispersantes, ligantes e plastificantes, e as suas possíveis interacções mútuas e a sua compatibilidade, desempenham um papel importante na determinação das propriedades reológicas das suspensões e no processamento de cintas. Devido às propriedades mecânicas exigentes requeridas para as cintas em verde (flexibilidade e resistência mecânica a esforços de tracção), o teor de ligantes e plastificantes é normalmente elevado (10-30-wt.%). Isto coloca algumas dificuldades durante a fase de queima destas substâncias, que antecede a sinterização, relacionadas com ciclos térmicos longos e com defeitos que podem ser originados nesta etapa crítica do processo, deteriorando as propriedades finais dos substratos. Por isso, no presente trabalho procurou-se estabelecer um bom compromisso entre estes factores, usando quantidades moderadas de substâncias orgânicas.

As Figuras 4-7 (a) e (b) apresentam a viscosidade em função da velocidade de corte de suspensões de AlN em meio aquoso contendo 50-vol.% de sólidos totais, na presença de 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ e diferentes quantidades de ligante e de plastificante, PEG 200 e PEG 400, respectivamente.



(a)

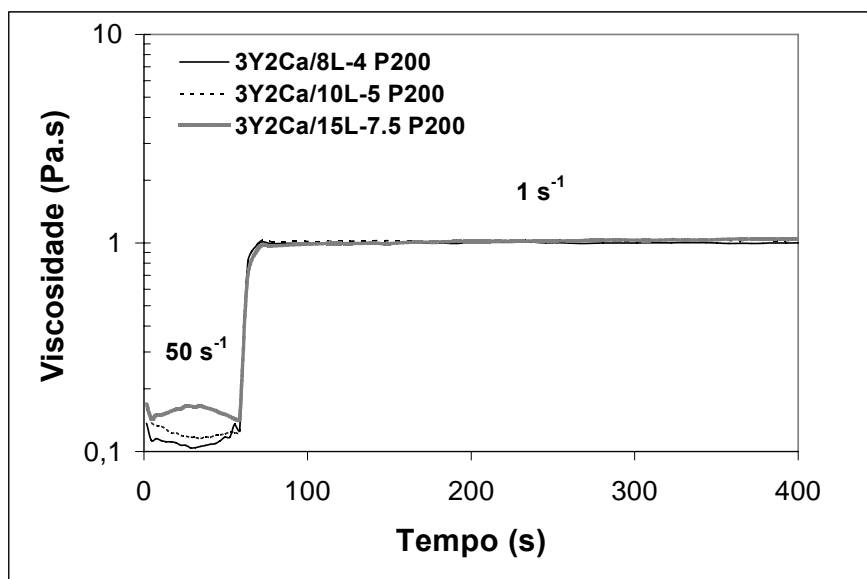


(b)

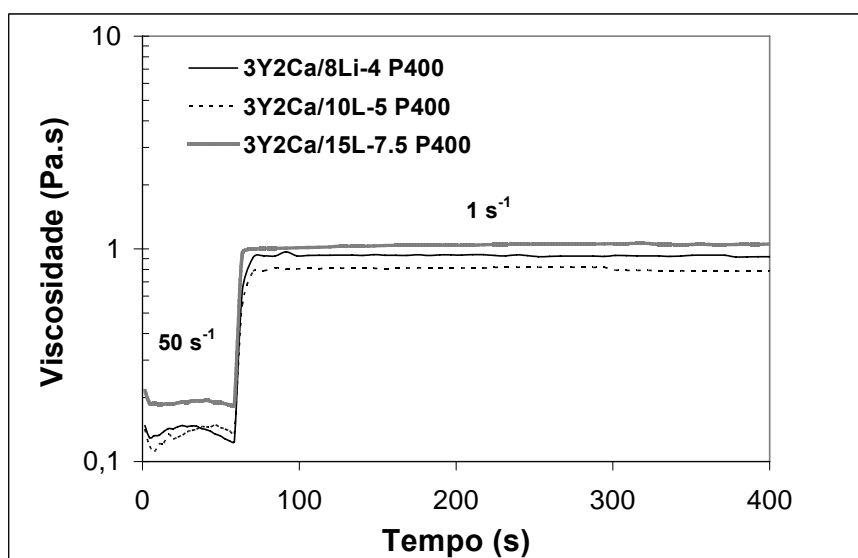
Figura 4-7 Curvas de fluxo de suspensões de AlN em meio aquoso com 50-vol.% de sólidos na presença de 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca) contendo diferentes quantidades de ligante (L) e plastificante: **(a)** PEG 200 **(b)** PEG 400.

Todas as suspensões apresentam um comportamento reo-fluidificante para baixas velocidades de corte, até cerca de 50 s^{-1} , característico de suspensões estáveis e bem desfloculadas. Para velocidades de corte mais elevadas a viscosidade tende a aumentar, ou seja, as suspensões passam a apresentar um comportamento reo-espessante com o aumento das velocidades de corte, característico de suspensões muito concentradas no limite do empacotamento. Este comportamento torna-se menos acentuado com o aumento das concentrações de ligante e plastificante, bem como na presença do plastificante com maior peso molecular (PEG 400). O aumento do peso molecular do polímero, i.e., do comprimento da sua cadeia, aumenta o emaranhamento entre elas. Nestas condições o sistema tem menos tempo para se adaptar às elevadas taxas de deformação impostas, pelo que a resistência ao fluxo aumenta.

As Figuras 4-7 (a) e (b) mostram que a gama de velocidades de corte de interesse tecnológico para estas suspensões se situa na gama mais baixa até cerca de 50 s^{-1} . Por isso, para avaliar as propriedades tixotrópicas das suspensões procedeu-se como anteriormente para o caso das suspensões destinadas à preparação de grânulos, impondo inicialmente uma velocidade de corte fixa de 50 s^{-1} durante 1 min (fase de decomposição estrutural), seguida de uma redução brusca de $\dot{\gamma}$ para 1 s^{-1} , a qual foi mantida durante um intervalo de tempo de 5 minutos (fase de reconstituição estrutural). A resposta das suspensões contendo 50-vol.% de sólidos na presença de 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 e diferentes teores de ligante e de plastificantes, PEG 200 e PEG 400, apresenta-se nas Figuras 4-8 (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4-8 Viscosidade em função do tempo para suspensões de AlN em meio aquoso com 50-vol.% de sólidos totais na presença de 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ (3Y2Ca) e diferentes combinações de ligante (L) e plastificantes: **(a)** PEG 200 e **(b)** PEG 400.

Tal como verificado nas suspensões usadas na preparação de grânulos, estas suspensões apresentam uma rápida regeneração da estrutura, independentemente das quantidades

adicionadas de ligante e plastificantes. Esta regeneração é imediata no caso da suspensão que contém 15-wt.% ligante e 7,5-wt.% PEG 400 (3Y₂Ca/15L-7.5 P400). Após a recuperação inicial, o nível de viscosidade mantém-se inalterado ao longo do tempo. Estas características são da maior importância no caso de suspensões destinadas ao processamento de cintas. Com efeito, a fluidificação da suspensão ao passar sob a lâmina permite um espalhamento uniforme da mesma, enquanto a reconstituição estrutural rápida evita a sedimentação de partículas e fluxos indesejados da suspensão após o seu espalhamento no substrato de polietileno.

A Figura 4-9 apresenta uma fotografia das cintas obtidas a partir de uma suspensão de AlN em meio aquoso com 50-vol.% de sólidos na presença de 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ e 10-wt.% de ligante e 5-wt.% de plastificante.



Figura 4-9 Fitas de AlN obtidas a partir de uma suspensão com 50-vol.% de sólidos com 10-wt.% de ligante e 5-wt.% de plastificante PEG 200.

Tal como se pode constatar as cintas apresentam espessuras regulares e a ausência completa de fissuras é bem aparente. Com o intuito de verificar a possível ocorrência de segregação de partículas durante a sua secagem, analisou-se a microestrutura das cintas em verde. A Figura 4-10 apresenta as micrografias obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) das cintas em verde na presença de diferentes quantidades de ligante e plastificante. Não são aqui apresentadas as micrografias correspondentes às amostras na

presença do plastificante PEG 400, uma vez que os resultados de homogeneidade são muito semelhantes.

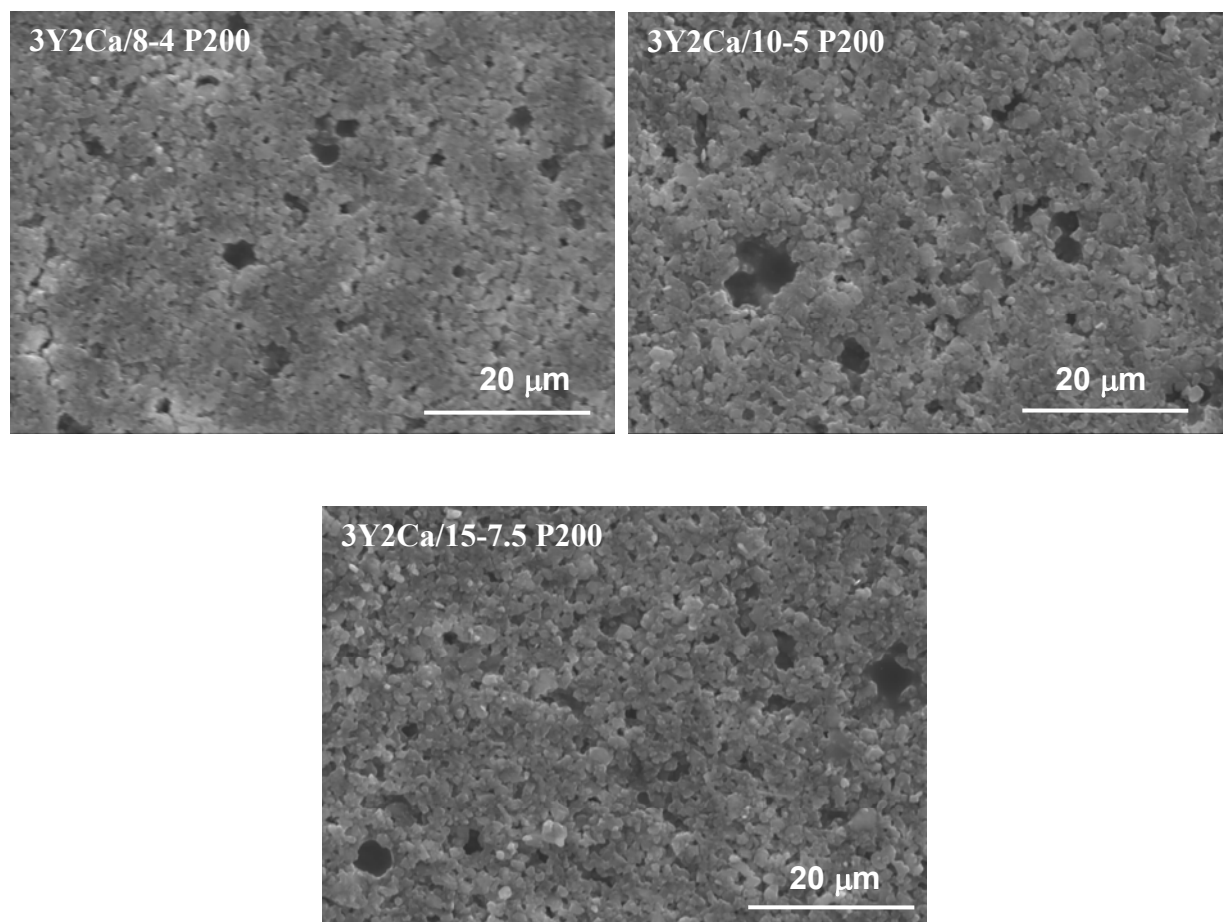


Figura 4-10 Microestruturas das cintas de AlN em verde preparadas a partir de suspensões aquosas contendo 50-vol.% de sólidos na presença de 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca) e diferentes combinações de ligante e plastificante: 8-wt.% ligante + 4-wt.% PEG 200; 10-wt.% ligante + 5-wt.% PEG 200; 15-wt.% ligante + 7,5-wt.% PEG 200.

Como se pode verificar, todas as cintas produzidas apresentam elevada homogeneidade dos componentes, não sendo visível qualquer segregação de partículas, comprovando mais uma vez a compatibilidade entre todos os componentes em suspensão.

4.4. Conclusões

Os resultados apresentados mostram que foi possível consolidar corpos em verde de AlN em meio aquoso por diferentes técnicas de processamento coloidal, tais como o enchimento por barbotina, a prensagem de grânulos obtidos por aspersão-congelamento-liofilização das suspensões e o processamento de cintas.

As amostras obtidas por enchimento por barbotina apresentam elevadas densidades em verde, comprovando o elevado grau de empacotamento das partículas em suspensão. A elevada compatibilidade entre ligante e plastificante permitiu obter suspensões com concentrações desejadas de acordo com o processamento a que se destinam: 40-vol. % para a produção de grânulos e 50-vol.% para o processamento de cintas, sem alterações drásticas na viscosidade, melhorando a estabilidade ao longo do tempo. Para a produção de grânulos de AlN verificou-se que 3-wt.% de ligante + 1,5-wt.% de plastificante era a concentração mais adequada, tendo em conta as propriedades da suspensão, dos grânulos obtidos e os problemas inerentes à sinterização do material. No caso do processamento de cintas de AlN e, devido às características próprias do processo, as concentrações de ligante e plastificante têm que ser superiores, sendo necessárias quantidades na ordem de 10-15-wt.% ligante e 5-7,5-wt.% plastificante para se obter boas propriedades em verde. As cintas obtidas são de fácil manuseamento, superfície lisa, não sendo visíveis fissuras nem segregação de partículas.

O processamento do AlN em meio aquoso por estas três técnicas foi um grande avanço na ciência deste material, sendo possível a partir destas suspensões alargar o processamento por outras técnicas coloidais.

Capítulo 5

Sinterização de corpos de AlN processados em meio aquoso:

Por enchimento por barbotina

Por prensagem a seco

Por processamento de cintas

5 Sinterização de corpos de AlN processados em meio aquoso

5.1. Introdução

A condutividade térmica é uma propriedade essencial nos materiais à base de AlN e depende de variados factores, que podem ser divididos em intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são assim definidos por dependerem do material em si, tais como, o conteúdo de oxigénio (total e dissolvido na rede cristalina), microestrutura e defeitos na rede cristalina. Os extrínsecos, tal como o nome indica, dependem de factores externos relacionados com a preparação do material, tais como, condições de sinterização (atmosfera, forno), temperatura, tempo e aditivos de sinterização (natureza e quantidades). Desta forma, para se obterem materiais com valores elevados de condutividade térmica é necessário otimizar os factores extrínsecos de modo a influenciar os factores intrínsecos.

O AlN apresenta usualmente valores de condutividade térmica ($< 200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) inferiores aos valores do cristal único de AlN ($320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), devido à presença de defeitos, tais como, poros, segregação de fases nas fronteiras de grão, bem como defeitos pontuais na rede cristalina. Um dos factores que origina uma má sinterização do material e, consequentemente, uma deterioração das propriedades finais, é a presença de oxigénio nas fronteiras de grão. De facto, ao longo do processo de sinterização estas impurezas são dissolvidas na rede cristalina do AlN ou formam oxinitretos (Al-O-N) que impedem a propagação das oscilações térmicas da rede. Durante a sinterização, estas impurezas são incorporadas na rede cristalina de AlN por substituição do azoto, criando lacunas de alumínio, como se exemplifica na seguinte equação:



onde $[]_{Al}$ representa uma lacuna de alumínio.

As diferenças de massa e pressão causadas pela lacuna de alumínio são a maior contribuição para a dispersão dos fonões, resultando numa diminuição da condutividade térmica.

Tendo em conta as razões expostas anteriormente, têm sido efectuados inúmeros esforços com o objectivo de diminuir o conteúdo de oxigénio quer nos grãos de AlN quer nas fronteiras de grão, com o intuito de diminuir a temperatura de densificação e, consequentemente, de reduzir os custos de produção dos materiais à base de AlN (Qiao L., 2003^b; Streicher E., 1990^b; Liu Y., 1999; Jarrige J., 1993; Thomas B., 1989). O uso de aditivos de sinterização tem sido a solução mais comumente apontada para colmatar estas dificuldades, possibilitando a densificação do material a temperaturas mais baixas e com melhores condutividades térmicas (Khan A.A., 1997; Virkar A.V., 1989; Qiao L., 2003; Yu Y.-D., 2002; Hundere A. M., 1997; Terao R., 2002; Boey F., 2001; Burh H., 1993; Watari K., 1999; Hundere A. M., 1996). De facto, se as impurezas à base de oxigénio reagirem com os aditivos de sinterização formando compostos estáveis à base de alumina, estas não se difundem para a rede do AlN, evitando a formação de defeitos na rede cristalina. A termodinâmica e a cinética de remoção do oxigénio pelos aditivos de sinterização determinam a microestrutura e o nível de impureza dos cerâmicos sinterizados à base de AlN. Se as fronteiras de grão forem limpas pelos aditivos de sinterização e todo o sistema estiver livre de oxigénio, o material apresenta valores elevados de condutividade térmica. Entre os aditivos de sinterização apontados, a ítria (Y_2O_3) e o óxido de cálcio têm sido os mais usados (ver o estado da arte apresentado com mais detalhe no Capítulo 1, Secção 1.5.4.2).

Watari e os seus colaboradores (Watari K., 1999) afirmam que as *temperaturas de liquidus* nos sistemas AlN-Al₂O₃-Y₂O₃ e AlN-Al₂O₃-CaO são 1686 e 1265°C, respectivamente. No caso da sinterização de cerâmicos à base de AlN com adição de Y₂O₃, a purificação das fronteiras de grão inicia-se a temperaturas superiores a 1800°C, o que leva a que sejam requeridas temperaturas acima de 1800°C para sinterizar AlN com elevada condutividade térmica. Por outro lado, e uma vez que elevadas temperaturas de sinterização promovem

um crescimento significativo do grão, as propriedades mecânicas resultantes tendem a deteriorar-se. Consequentemente, a investigação tem-se direccionado para a redução das temperaturas de sinterização do AlN. Além da selecção adequada dos aditivos de sinterização, as condições de sinterização são muito importantes na prevenção de um consequente aumento do conteúdo de oxigénio ao longo da sinterização. Os tratamentos térmicos adequados originam a remoção do líquido por evaporação ou migração para os pontos triplos, limpando as fronteiras de grão e consequentemente, melhorando a condutividade térmica.

Todos os estudos efectuados até ao presente e relatados na literatura acerca da sinterização do AlN utilizam corpos de AlN processados em meio orgânico (Collange A., 1997; Qiao L., 2003; Streicher E., 1990^b; Khan A.A., 1997; Virkar A.V., 1989; Qiao L., 2003; Yu Y.-D., 2002; Hundere A. M., 1997; Terão R., 2002; Boey F., 2001; Burh H., 1993; Watari K., 1999; Hundere A.M., 1996). A viabilidade do uso do meio aquoso para processar cerâmicos à base de AlN está fortemente dependente das propriedades finais do material após a sua sinterização, nomeadamente da condutividade térmica. A possibilidade de preparar materiais de AlN processados em meio aquoso por técnicas de conformação coloidais, com propriedades comparáveis às do AlN processado em meio orgânico, teria enormes benefícios em termos económicos, ambientais e de saúde. Além destes, podem ser obtidos outros benefícios se o AlN for sinterizado a temperaturas mais baixas do que as normalmente usadas ($> 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) para sinterizar cerâmicos à base de AlN, sem que isso deteriore as propriedades finais do material (condutividade térmica, resistência mecânica, dureza).

Tal como foi mencionado nos Capítulos anteriores, o AlN necessita de uma camada protectora à superfície para possibilitar o seu processamento em meio aquoso, tornando por isso o sistema mais complexo. Portanto, tentar transpor os conhecimentos existentes na literatura acerca da sinterização do AlN processado em meio orgânico, para os materiais preparados em meio aquoso não é assim tão linear. A camada protectora à superfície do AlN é, no caso presente, constituída por oxigénio e fósforo, sendo o seu papel ao longo da sinterização ainda algo ambíguo. Desta forma, é necessário estudar a influência que a

camada protectora pode exercer ao longo do processo de sinterização, nomeadamente, na sua interacção com os aditivos e nas temperaturas de formação de fase líquida, de sublimação, entre outras. De facto, esta camada pode não ser benéfica para a sinterização, devido ao acréscimo de oxigénio na composição derivado desta camada protectora.

Neste Capítulo serão apresentadas as propriedades finais das amostras de AlN processadas pelas diferentes técnicas mencionadas no Capítulo anterior (Capítulo 4): enchimento por barbotina, prensagem a seco de grânulos obtidos por congelamento de suspensões e processamento de cintas, sinterizadas a temperaturas inferiores (1750°C) às normalmente usadas neste tipo de material. Estes estudos de sinterização foram iniciados em amostras processadas por enchimento por barbotina, testando-se diferentes quantidades de aditivos de sinterização, individualmente, ou em misturas, com o intuito de seleccionar as quantidades mais apropriadas à obtenção de boas propriedades finais. No caso do processamento de cintas e de grânulos, onde é necessário o uso de ligantes e plastificantes para obter as propriedades reológicas adequadas, a remoção destas substâncias antes da densificação do material foi tida em consideração. A atmosfera de queima destas substâncias orgânicas é um parâmetro crítico, por um lado devido à fácil oxidação do AlN e, por outro, ao carbono residual resultante do processo de queima (Gorzawsky G., 1995; Yan H. W., 1993; Nakano H., 2003; Boch P., 1982; Ichinose N., 1995). Por este motivo foi efectuado um estudo a priori com o objectivo de verificar qual a influência da atmosfera de pré-sinterização nas reacções ao longo do processo de densificação envolvendo os aditivos de sinterização, bem como nas propriedades finais das amostras. Com base nos conhecimentos adquiridos relativamente à influência da natureza e do teor dos aditivos de sinterização, bem como da atmosfera de pré-sinterização e do ciclo térmico de sinterização, procedeu-se à preparação de substratos de AlN utilizando as condições mais favoráveis para a maximização da condutividade térmica.

5.2. Caracterização dos corpos de AlN processados por enchimento por barbotina

5.2.1. AlN tratado com H_3PO_4 e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Método 1)

O objectivo principal dos estudos de sinterização, numa primeira fase do trabalho, era a obtenção de corpos razoavelmente densificados ($> 97\%$ DT) a temperaturas inferiores às que se usam normalmente na sinterização de materiais à base de AlN (cerca de 1900°C), usando apenas o CaF_2 como aditivo de sinterização. A análise do diagrama de fases binário da mistura Al_2O_3 - CaF_2 foi por isso essencial para estudar o ciclo de sinterização mais adequado uma vez que nestas condições a fase líquida responsável pela densificação seria maioritariamente constituída por estes dois componentes: o CaF_2 adicionado e a alumina existente à superfície dos grãos.

5.2.1.1. Procedimento experimental

As amostras de AlN contendo 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF_2 foram colocadas num cadinho de grafite envoltas numa cama de pó contendo 50-wt.% AlN + 50-wt.% BN e posteriormente sinterizadas num forno de grafite em atmosfera de azoto a diferentes temperaturas no intervalo 1650 - 1750°C com 2 e 4 h de patamar. As velocidades de aquecimento usadas foram as seguintes: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1250°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 1250° até 1650°C , $5^\circ/\text{min}$ até 1750°C , seguido de arrefecimento natural até à temperatura ambiente.

5.2.1.1.1. Medição das densidades

As densidades foram determinadas em etilenoglicol seguindo o método de imersão de Arquimedes.

5.2.1.1.2. *Visualização da microestrutura*

As superfícies de fractura foram observadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão).

5.2.1.1.3. *Ensaaios de Dureza*

A dureza de Vickers (HV), definida pela razão entre a força aplicada pelo penetrador, F (kg) e a área de penetração na amostra, A (mm²), é calculada a partir do valor médio, d (mm) das duas diagonais. O valor de HV é então obtido através da seguinte expressão:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{\left[2F \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right]}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad [5-2]$$

A dureza de Vickers foi efectuada num durómetro (Zwick, Roell, 8187.5 LKV, Reino Unido). As amostras foram previamente polidas usando pastas, discos e máquina de polimento fornecidos pelas Struers (Struers, Alemanha). Após polimento, as amostras foram indentadas utilizando-se como penetrador uma pirâmide de diamante, de geometria tipicamente usada nestes ensaios (secção quadrada com ângulos entre faces opostas, α , de 136° e aplicando uma força, F , de 5kgf. Para cada amostra, foram efectuadas em média 10 indentações a partir das quais se calculou o valor médio e o desvio padrão.

5.2.1.1.4. *Medição da condutividade térmica*

A difusividade térmica (ν) foi medida de acordo com o método de pulso de energia (*Flash Method*) usando um equipamento comercial (Thermaflash 2200, Holometrix, EUA). Para tal usaram-se amostras cilíndricas de 12,7 mm de diâmetro e 1-2 mm de espessura. A

superfície das amostras foi recoberta com uma camada de ouro e grafite com o objectivo de evitar a transmissão directa do pulso de energia pela amostra e melhorar a sua absorção, respectivamente. O software usado para relacionar a forma da curva temperatura-tempo com a difusividade térmica do material, é baseado no método de Koski, o qual tem em consideração as perdas de calor e as correcções do pulso finito. Partindo dos valores experimentais da difusividade térmica (ν), calculou-se o valor da condutividade térmica (K) para os materiais testados de acordo com a seguinte equação:

$$K = \nu C_p \rho \quad [5-3]$$

Onde C_p é a capacidade calorífica (assumindo-se ser a mesma que a do AlN puro a 25°C - $\approx 0,8 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e ρ a densidade do material.

5.2.1.2. Resultados e Discussão

Após vários ensaios de sinterização a temperaturas no intervalo 1650-1750°C, variando o tempo de patamar entre 2-4 h, concluiu-se que uma duração de 4 h de patamar a 1750°C permitia obter corpos de AlN com elevado grau de densificação. A Tabela 5-1 apresenta os resultados das densidades das amostras contendo 95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF₂, sinterizadas a 1750°C com 2 e 4 h de patamar.

Tabela 5-1 Densidades das amostras de AlN, após sinterização, processadas por enchimento por barbotina usando o AlN tratado com H₃PO₄ e CH₃CO₂H.

<i>Amostra</i>	<i>Densidades após sinterização (%DT)</i>	
	1750°C/2h	1750°C/4h
95-wt.% AlN + 5-wt.% CaF₂	95	97

É possível verificar que ambas as amostras, sinterizadas com 2 ou 4 h de patamar a 1750°C, apresentam valores elevados de densificação, o que leva a concluir que 5-wt.% CaF₂ é suficiente para densificar amostras de AlN a baixas temperaturas com tempos curtos de patamar. As Figuras 5-1 (a) e (b) mostram as microestruturas de amostras de AlN sinterizadas a 1750°C com 2 e 4 h de patamar, respectivamente. As diferenças originadas pelo aumento do tempo de patamar são visíveis na microestrutura, mais propriamente no tamanho de grão. A título de comparação apresenta-se também a microestrutura de uma amostra de AlN sinterizada a 1750°C/4h sem qualquer aditivo de sinterização.

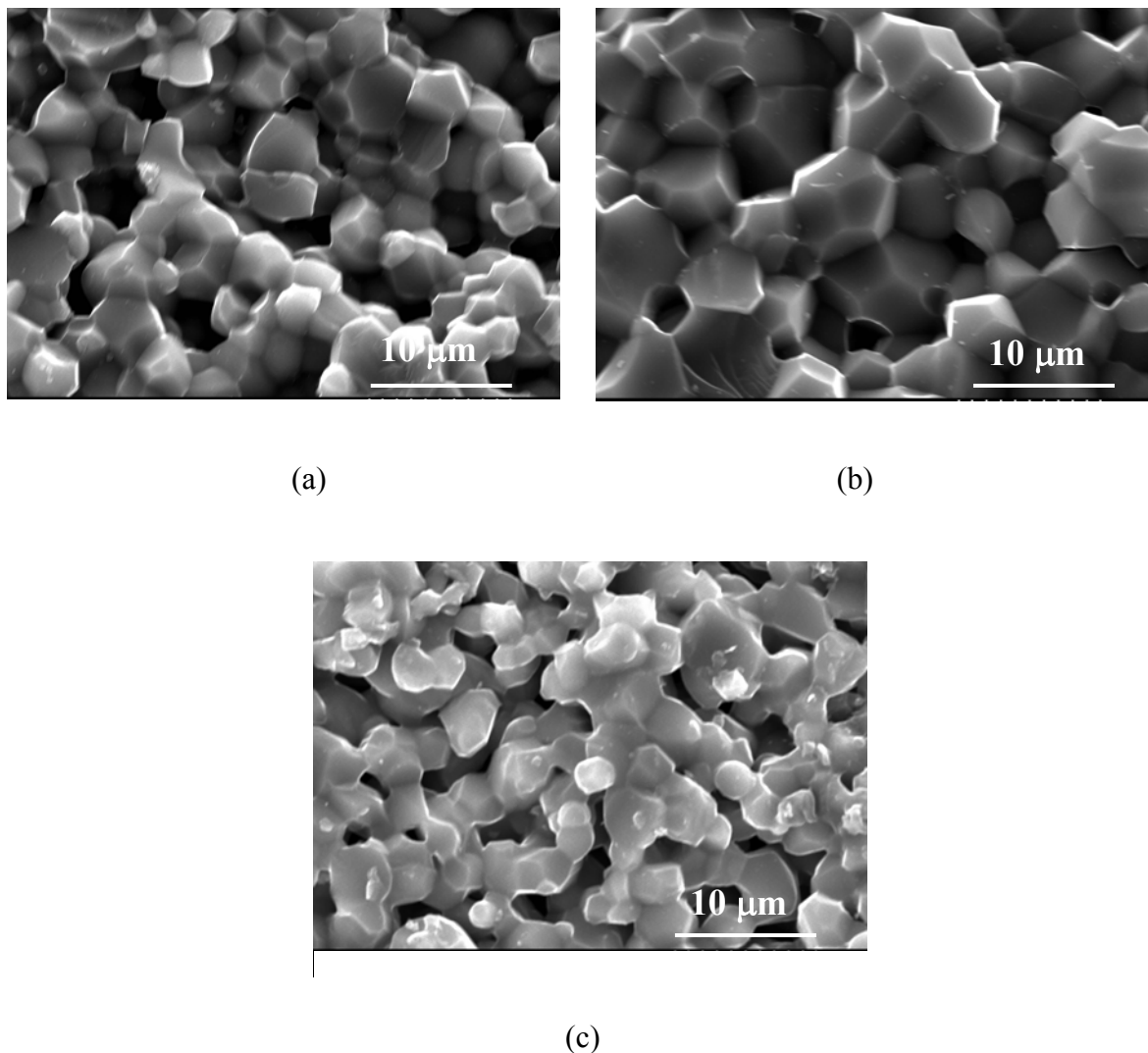


Figura 5-1 Superfície de fractura de amostras de AlN sinterizadas, contendo: (a) 95 AlN+5 CaF₂ (wt.%), sinterizada a 1750°C/2h; (b) 95 AlN+5 CaF₂ (wt.%), sinterizada a 1750°C/4h; (c) sem aditivos, sinterizada a 1750°C/4h.

Tal como seria de esperar, é possível verificar que a amostra de AlN não dopada apresenta claramente um grau de densificação baixo (< 89% DT). Contrariamente, a presença de CaF_2 fomentou a sinterabilidade do AlN, resultando na formação de estruturas densas. O aumento do tempo de patamar, à mesma temperatura de sinterização, levou ao aumento do tamanho de grão e à diminuição do teor de porosidade intergranular, confirmando os resultados de densidade medidos para as amostras dopadas. A morfologia do grão evoluiu para uma poliedrização muito superior formando uma estrutura de grãos cristalinos multifacetados.

As amostras mais densas apresentaram uma condutividade térmica de $90 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e uma dureza de Vickers de $\approx 10,2 \text{ GPa}$. Uma vez que não se detectou nenhuma outra fase cristalina por difracção de raios-X para além do AlN, deduz-se que o CaF_2 , conjuntamente com a alumina presente à superfície das partículas do AlN, terão formado uma fase vítrea, tal como previsto. Este facto pode estar na origem das propriedades mecânicas medidas nesta composição, cujos valores são equivalentes aos divulgados na literatura para cerâmicos à base de AlN (Sheppard L.M., 1990; Mroz T.J., 1994).

5.2.2. AlN tratado termoquimicamente com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (Método 2)

Numa fase posterior do trabalho, tornou-se essencial o estudo da natureza e quantidades de aditivos de sinterização mais adequados à obtenção de materiais de AlN com condutividades térmicas superiores. Este estudo foi efectuado usando suspensões preparadas a partir do AlN com tratamento termoquímico, pela facilidade de preparação, reprodutibilidade dos resultados e viscosidade adequada ao processamento coloidal, razões estas, já explicadas no Capítulo 4. Portanto, nesta fase do trabalho, visando a optimização das condições de sinterização, todas as amostras foram preparadas a partir de suspensões contendo o AlN com tratamento termoquímico.

5.2.2.1. Procedimento experimental

Os corpos em verde com as composições apresentadas na Tabela 4-1 (Capítulo 4) foram colocados numa cama de pó contendo 50-wt.% AlN + 50-wt.% BN e fechados num cadinho de grafite. Este foi colocado num forno com elemento de grafite (Termolab, Águeda, Portugal), em atmosfera de azoto com fluxo de 40 kPa. A sinterização foi efectuada de acordo com o seguinte ciclo: 20°C/min até 1250°, 10°C/min de 1250° até 1650°C, 1 h de patamar a 1650°, 5°/min até 1750°C com 2 h de patamar a esta temperatura, seguido de arrefecimento natural até à temperatura ambiente.

5.2.2.1.1. *Medição das Densidades*

As densidades dos corpos sinterizados foram medidas em etilenoglicol de acordo com o método de imersão de Arquimedes.

5.2.2.1.2. *Identificação das fases cristalinas*

As fases cristalinas foram identificadas usando difracção de raios-X (DRX, Rigaku, Tokyo, Japão) com radiação de $\text{CuK}\alpha$, recorrendo às fichas de identificação de fases compiladas pelo JCPDS (JCPDS, 1991).

5.2.2.1.3. *Visualização das microestruturas*

A microestrutura das superfícies de fractura e das superfícies polidas foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão) usando o feixe de electrões secundários e electrões retro-difundidos, respectivamente. As fronteiras de grão foram observadas por microscopia electrónica de transmissão (TEM, Hitachi, 9000 NA, Tóquio, Japão).

5.2.2.1.4. Medição da condutividade térmica

A condutividade térmica foi obtida nas mesmas condições apresentadas para as amostras preparadas segundo o Método 1 (Secção 5.2.1.1.4).

5.2.2.1.5. Avaliação das propriedades mecânicas

A resistência mecânica foi medida em séries de 25 barras, obtidas também por enchimento por barbotina, usando moldes de silicone (Ágoramat, Portugal), colocados sobre uma placa de gesso, com dimensões médias de $4 \times 4 \times 40 \text{ mm}^3$, sinterizadas nas condições apresentadas na secção 5.2.2.1. Para tal, usou-se um equipamento Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japão) com apoio em três pontos a uma velocidade de deformação de 0,5 mm/min. Para todas as amostras, as curvas força/deformação apresentavam uma região elástica terminando com um ponto de fractura. A dureza de Vickers foi efectuada num durómetro (Zwick, Roell, 8187.5 LKV, Reino Unido) com microscópio acoplado. O procedimento efectuado foi semelhante ao que se encontra descrito na Secção 5.2.1.1.3.

5.2.2.2. Resultados e Discussão

A Tabela 5-2 apresenta as propriedades finais (densidade, dureza, resistência mecânica) das amostras de AlN obtidas por enchimento por barbotina, com diferentes composições de aditivos de sinterização (quantidades totais e razões ponderais), de acordo com a Tabela 4-1 (Capítulo 4, Secção 4.2.1). Apresenta-se também uma coluna com os valores da condutividade térmica, corrigida para porosidade nula, usando a equação de Klemens (Klemens P.G., 1991), com o intuito de discriminar o efeito da porosidade nessa propriedade.

Tabela 5-2 Propriedades finais das amostras de AlN processadas por enchimento por barbotina, sinterizadas a 1750°C/2h com diferentes quantidades de aditivos de sinterização.

<i>Amostra</i>	<i>Densidade após sinterização (%DT)</i>	<i>Condutividade térmica⁴ $W m^{-1} K^{-1}$</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Resistência à flexão (MPa)</i>
0Y5Ca	99,01± 0,74	93,7	9,43 ± 0,28	128,5 ± 15,9
3Y0Ca	99,60 ± 0,76	75,0	10,42 ± 0,63	135,5 ± 14,0
2Y1Ca	99,80± 0,56	77,9	10,79 ± 0,50	157,5 ± 20,9
3Y2Ca	100,1 ± 0,08	113,0	9,53 ± 0,38	178,7 ± 22,8
4Y2Ca	99,90 ± 0,21	115,0	9,32 ± 0,27	218,8 ± 18,7
4Y3Ca	99,50± 0,18	108,0	8,91 ± 0,46	203,1 ± 21,3
Sem aditivos	80,20± 2,97	-----	-----	-----

Da análise dos resultados pode verificar-se que, com excepção da composição 0Y5Ca e do AlN sem aditivos, todas as composições estudadas apresentam elevado grau de densificação (>99,5 %), que tende a aumentar com o aumento da quantidade total de aditivos na mistura, obtendo-se densificação praticamente completa para algumas composições, nomeadamente 3Y2Ca+4Y2Ca. No entanto, analisando os valores da densificação das amostras 3Y0Ca+2Y1Ca é possível verificar que, mesmo possuindo a menor quantidade total de aditivos (3-wt.%), ambas as amostras apresentam densidades superiores quando comparadas com a composição 0Y5Ca com um teor total de aditivos de 5-wt.%.

De facto, para a mesma quantidade total de aditivos (5-wt.%), a comparação da amostra 0Y5Ca, contendo apenas CaF₂, com a amostra 3Y2Ca, contendo uma mistura de 3CaF₂ +2YF₃, mostra que esta última atingiu 100% de densificação (mais 1% do que a amostra 0Y5Ca), o que leva a concluir que a quantidade de aditivos não é o único factor relevante, e que se podem obter efeitos sinérgicos com a adição de misturas de aditivos em

⁴ O desvio padrão associado às medidas de condutividade térmica é de ±5%.

proporções adequadas. A composição com a quantidade de aditivos mais elevada (7-wt.%, 4Y3Ca) apresenta um valor de densidade ligeiramente inferior, facto que poderá estar relacionado com um excesso de fases secundárias presentes nas fronteiras de grão. Todas as observações mencionadas levam a concluir que, quer a quantidade de aditivos quer a sua razão ponderal desempenham papéis importantes na densificação do material. No presente caso, YF_3 - CaF_2 , o YF_3 desempenha um papel crucial.

A densificação incompleta é comumente derivada do consumo incompleto do oxigénio presente nas fronteiras de grão, concomitante com uma quantidade insuficiente de fase líquida formada (Virkar, A.V. 1989; Watari, K. 1999). Estes factos facilmente explicam o baixo grau de densificação obtido em amostras de AlN na ausência de aditivos (80%) sinterizadas à mesma temperatura. De acordo com o diagrama de fases do composto binário YF_3 - CaF_2 , apresentado na Figura 5-2, as misturas dos dois componentes nas razões estudadas neste trabalho deverão fundir entre 1200-1300°C, enquanto que no caso da composição 0Y5Ca, que contém apenas CaF_2 , a formação de fase líquida deverá ocorrer a temperaturas superiores 1400°C.

A presença de uma camada oxidada à superfície das partículas, que deverá reagir com os aditivos de sinterização, exerce um efeito negativo no processo de densificação, deslocando a formação da fase líquida para temperaturas superiores às previstas pelo diagrama de fases da Figura 5-2, com base no diagrama de fases do sistema binário Al_2O_3 - CaF_2 (Roth R.S., 1983). No entanto, à temperatura de sinterização (1750°C) a fase líquida estará formada, em todas as composições estudadas. Durante o processo de sinterização, a fase líquida tende a ocupar as posições que possuem baixos valores de energia livre, fluindo para capilaridades finas que possuem maior energia por unidade de volume. Quando a fase líquida for insuficiente para preencher todos os poros, o líquido irá permitir a junção dos grãos de forma a promover a diminuição da energia livre do sistema.

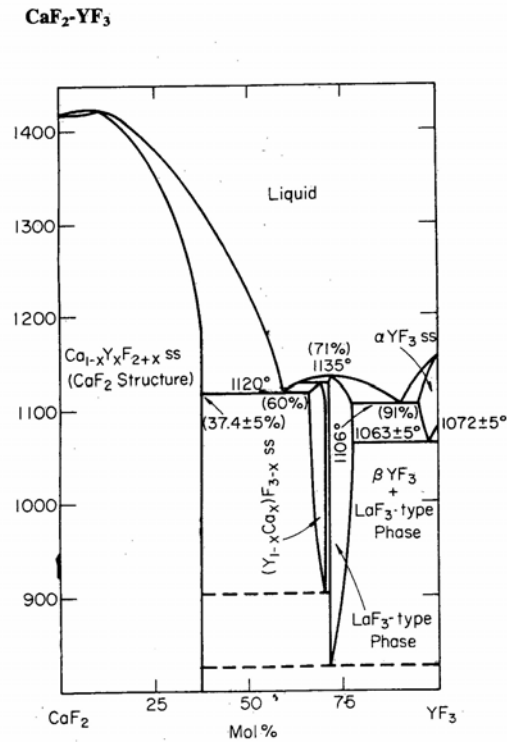


Figura 5-2 Diagrama de fases do composto binário $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$

Por outro lado, a dissolução da alumina presente à superfície das partículas de AlN e a reprecipitação de fases de aluminatos de ítrio (Y-Al-O), permite a densificação como consequência da capacidade de molhabilidade destas fases. De facto, na sinterização em presença de fase líquida, a molhabilidade é um requisito essencial. No entanto, no presente caso uma boa molhabilidade é indicativa de elevadas quantidades de oxigénio à superfície dos grãos, o que provoca uma diminuição da condutividade térmica (Hundere A.M., 1997).

A Figura 5-3 apresenta as microestruturas das amostras polidas (imagens obtidas por electrões retro-difundidos) das diferentes composições estudadas, onde a cor mais clara corresponde às fases secundárias e a cor mais escura representa os grãos cristalinos de AlN.

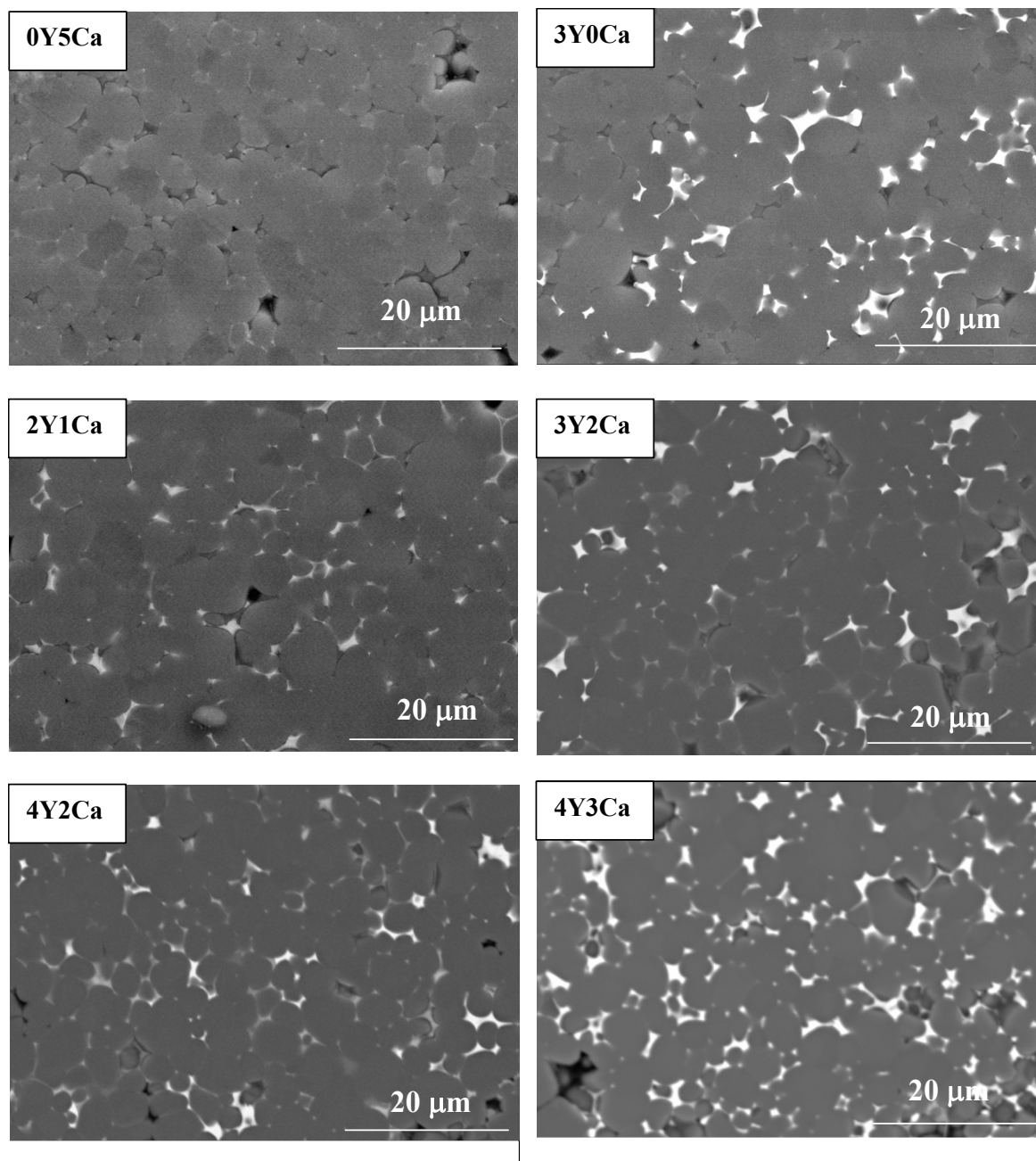


Figura 5-3 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por enchimento por barbotina, na presença de diferentes quantidades e razões ponderais de aditivos: **0Y5Ca**–5-wt.% CaF_2 ; **3Y0Ca**–3-wt.% YF_3 ; **2Y1Ca**–2-wt.% YF_3 + 1-wt.% CaF_2 ; **3Y2Ca** –3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 ; **4Y2Ca** – 4-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 ; **4Y3Ca**–4-wt.% YF_3 + 3-wt.% CaF_2 .

Todas as microestruturas confirmam os resultados obtidos pelas medições das densidades, apresentadas na Tabela 5-2. De facto, excepto a amostra 0Y5Ca em que é visível alguma porosidade, juntamente com baixas quantidades de fases intergranulares, todas as outras composições apresentam densificação completa com os grãos ligados pela fase intergranular. Esta fase está localizada ao longo das fronteiras de grão permitindo a junção entre eles, cuja espessura parece aumentar com o aumento da quantidade total de aditivos na mistura, independentemente da razão entre eles. Uma vez que elevadas quantidades de fases secundárias promovem a densificação, o menor valor de densidade obtido para a amostra 4Y3Ca poderá estar relacionado com as diferenças da densidade teórica das fases secundárias e do AlN puro.

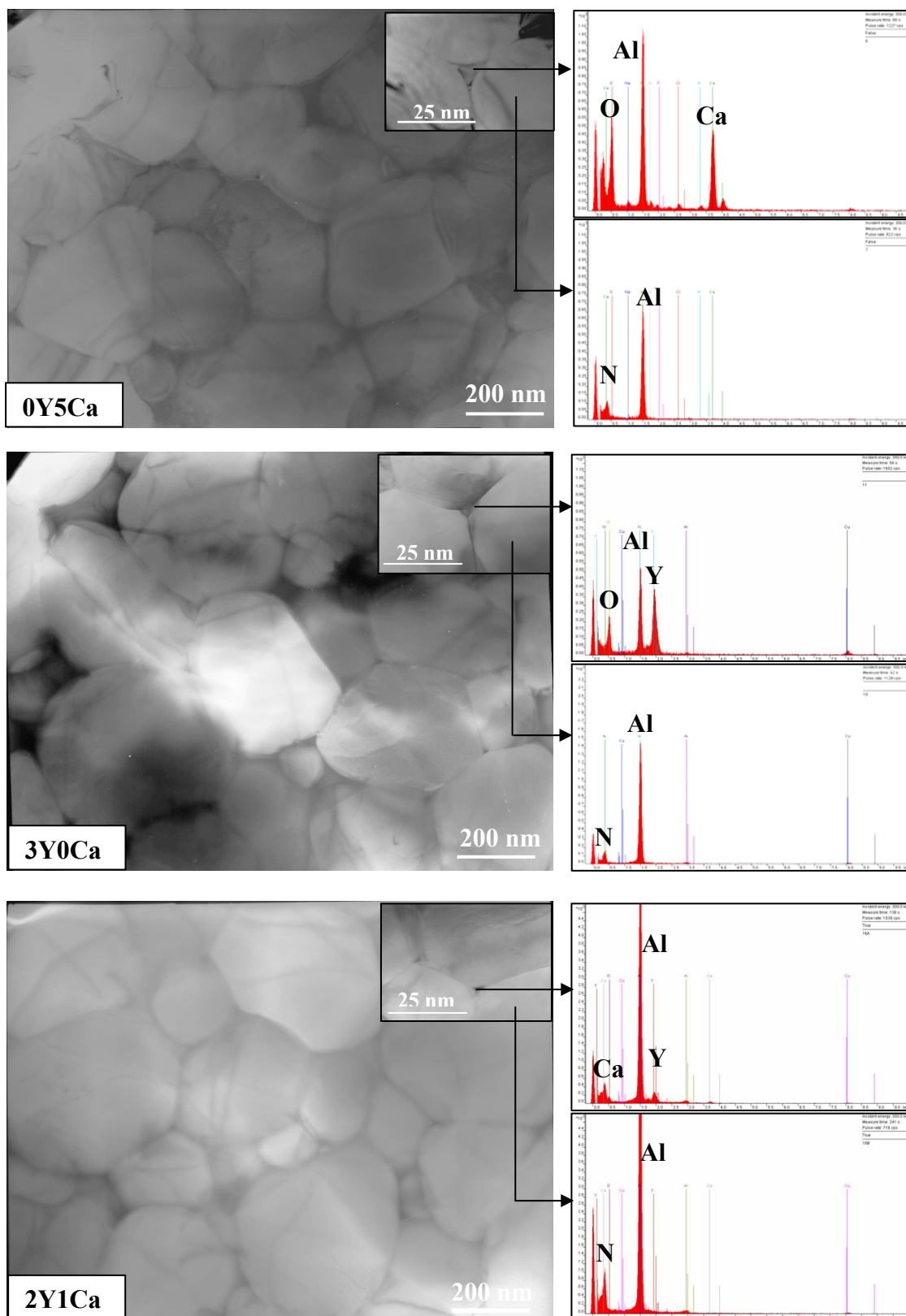
As diferenças observadas, quer nos valores das densidades quer na abundância das fases secundárias, que por sua vez estão dependentes da quantidade e composição dos aditivos, afectam as propriedades finais do material, mais propriamente, a dureza e a resistência à flexão. Os resultados estão patentes na Tabela 5-2. Como se pode verificar, o aumento da quantidade das fases intergranulares e o aumento simultâneo da densidade, provocam um aumento da resistência mecânica do AlN. Este resultado está de acordo com as microestruturas apresentadas na Figura 5-3 que mostram claramente uma forte junção entre os grãos. Relativamente à dureza das várias amostras, os valores obtidos estão dentro dos valores esperados para materiais de AlN completamente densos (Sheppard L.M., 1990; Mroz J.T., 1994), embora não se consigam encontrar grandes diferenças quando se comparam as diferentes composições estudadas.

Os resultados da condutividade térmica das diferentes amostras após sinterização a 1750°C/2h apresentados na Tabela 5-2 mostram que esta propriedade é sensível à densidade e às características microestruturais (tamanho de grão, quantidade de fases intergranulares) derivadas das diferentes quantidades e razões de aditivos usadas. De facto, a condutividade térmica varia com a quantidade total e razão ponderal entre os aditivos. As composições 3Y0Ca e 2Y1Ca, que contêm a quantidade mais baixa de aditivos, 3-wt.%, apresentam os valores mais baixos de condutividade térmica, quando comparadas com as outras composições. Entre estas duas, a composição 2Y1Ca que possui uma combinação

dos dois aditivos (2-wt.% YF_3 + 1-wt.% CaF_2), embora possua menor densificação, é ligeiramente melhor condutora térmica do que a composição 3Y0Ca que contém apenas YF_3 (3-wt.%). A combinação dos dois aditivos manteve-se favorável para a condutividade térmica quando se aumentou a quantidade total para 5-wt.% (composição 3Y2Ca). Mantendo a razão entre os aditivos e aumentando a sua quantidade total (composições 2Y1Ca e 4Y2Ca), verificou-se um aumento da condutividade térmica. Esta tendência tem, contudo, os seus limites como se comprova no caso da composição 4Y3Ca que apresenta uma condutividade térmica menor do que a amostra 4Y2Ca.

Estes resultados sugerem que uma quantidade total de aditivos de sinterização de 3-wt.% é insuficiente para reagir com todo o oxigénio residual presente à superfície das partículas de AlN e para acompanhar a remoção do oxigénio, quer superficial quer presente na rede cristalina. Por outro lado, quantidades acima de 6-wt.% são pouco benéficas para a condutividade térmica devido à presença de uma excessiva quantidade de fases intergranulares. As propriedades de molhabilidade destas fases, a sua localização preferencial ao longo das fronteiras de grão e a sua natureza são também determinantes da condutividade térmica. A presença destas fases ao longo das fronteiras de grão além de diminuírem a contiguidade dos grãos de AlN (pontos de contacto AlN-AlN) apresentam baixos valores de condutividade térmica ($<10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), diminuindo o valor desta mesma propriedade no compacto final de AlN (Jackson, T., 1997).

O ponto-chave para obter cerâmicos à base de AlN com elevadas condutividades térmicas centra-se na remoção do oxigénio da rede cristalina e das fronteiras de grão, de forma a permitir a passagem dos fonões entre os grãos. Os aditivos de sinterização desempenham por isso um papel essencial. Com o intuito de avaliar a influência dos aditivos de sinterização na espessura do filme intergranular e analisar a sua localização e composição, recorreu-se à análise por TEM acoplada com análise elementar por EDS. As imagens da Figura 5-4 apresentam os resultados para as várias composições estudadas.



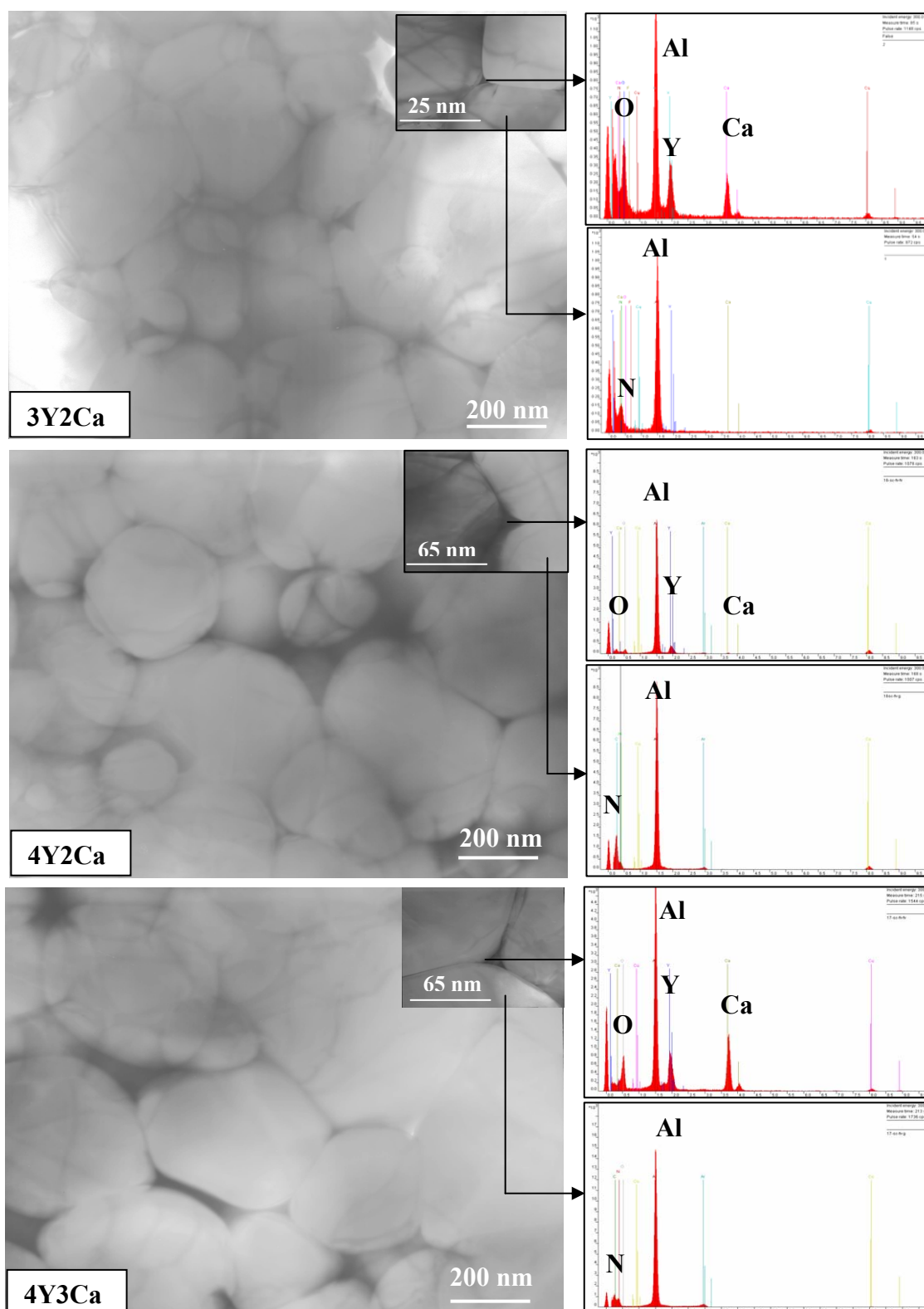


Figura 5-4 Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão com respectivas análises elementares por EDS das diferentes composições (ver Tabela 4-1, Capítulo 4, Secção 4.2.1).

As imagens da Figura 5-4 confirmam o elevado grau de densificação e mostram que os grãos de AlN estão em próximo contacto uns com os outros, separados por uma fina camada de fases intergranulares, cujo contraste óptico aumenta à medida que aumenta a razão YF_3/CaF_2 devido ao elevado número atómico do ítrio, que absorve mais electrões em campo claro. Para uma determinada razão YF_3/CaF_2 o contraste parece diminuir com o aumento da quantidade total de aditivos de sinterização, o que favorece uma melhor integração do oxigénio superficial nas fases secundárias. Relativamente à composição das fases secundárias é possível verificar, pela análise de EDS, que a sua composição varia de acordo com os aditivos presentes, como seria de esperar. Assim, a amostra 0Y5Ca, que contém apenas CaF_2 como aditivo, apresenta fases intergranulares constituídas pelos elementos Al, Ca e O enquanto que na amostra 3Y0Ca, que contém apenas YF_3 , os elementos presentes são o Al, O, Y. No caso das restantes amostras que contém misturas dos dois aditivos, os elementos presentes são Al, Y, O e Ca. Estes resultados mostram que a composição química das fases secundárias formadas variam com a quantidade e proporção dos aditivos de sinterização, confirmando resultados obtidos por outros autores em trabalhos anteriores (Jarrige J., 1993).

Comparando as micrografias de TEM das amostras 0Y5Ca, 3Y0Ca, 2Y1Ca e 3Y2Ca confirma-se que, sinterizando amostras apenas com CaF_2 ou com misturas CaF_2+YF_3 , na mesma quantidade total de 5-wt.%, a distribuição das fases secundárias é diferente. De facto, em todas as composições estudadas, as fases secundárias encontram-se preferencialmente localizadas ao longo das fronteiras de grão. Embora elevadas quantidades de aditivos de sinterização tenham maior probabilidade de reagir com todo o oxigénio presente à superfície das partículas de AlN, não se verifica a acumulação destas fases nos pontos triplos, facto que se deve provavelmente às melhores propriedades molhantes da fase líquida em relação aos grãos de AlN. De acordo com os resultados apresentados por Hundere e al. (Hundere A. M., 1997), a capacidade molhante das fases secundárias à base de Y-Al-O dependem da quantidade de impurezas de oxigénio presente à superfície das partículas de AlN. Se a superfície das partículas de AlN for rica em oxigénio será mais facilmente molhada pelas fases intergranulares uma vez que a energia interfacial líquido-sólido deve ser superior na superfície do grão de AlN puro do que para o AlN com impurezas de oxigénio em fase líquida à superfície.

Tendo-se verificado por difracção de electrões em TEM que as fases secundárias formadas são maioritariamente cristalinas, efectuou-se a análise por DRX de todas as composições. Os resultados estão apresentados na Figura 5-5. Uma vez que os picos referentes à fase maioritária (AlN) apresentam intensidade bastante superior às fases secundárias, os primeiros foram parcialmente truncados de forma a facilitar a visualização dos picos referentes às fases minoritárias.

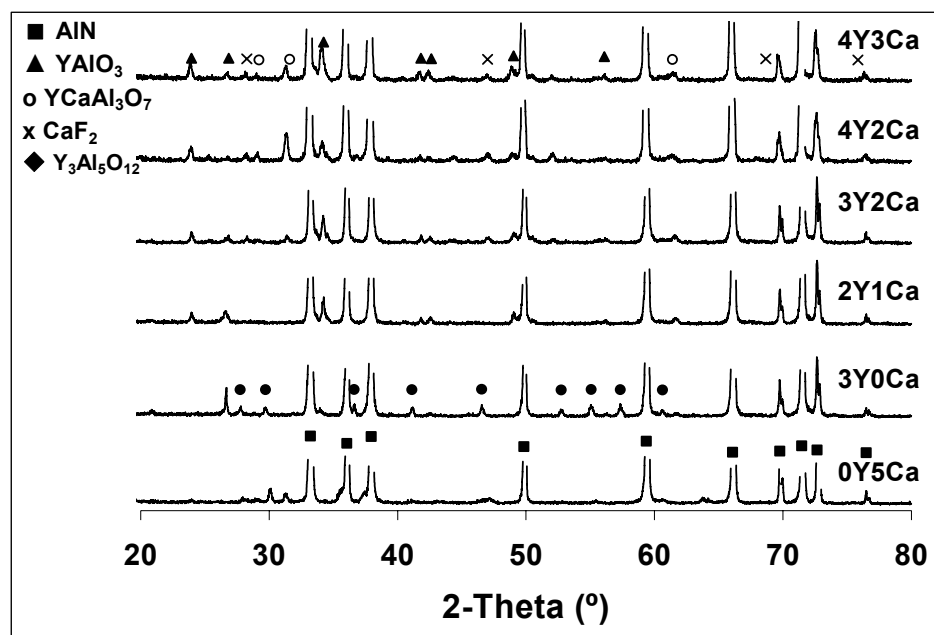


Figura 5-5 Difracção de raios-X das diferentes composições sinterizadas a 1750°C/2h.

A fase secundária predominantemente formada na amostra 3Y0Ca, que contém apenas YF_3 , é *yttrium-aluminium garnet* (YAG- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) enquanto que nas amostras que contém misturas dos dois aditivos ($\text{YF}_3 + \text{CaF}_2$) a fase secundária predominante é *yttrium-aluminium perovskite* (YAP- YAlO_3) com vestígios de CaF_2 . No caso da amostra 0Y5Ca, que contém apenas CaF_2 como aditivo, não foi detectada nenhuma fase secundária cristalina, pelo que as fases formadas serão essencialmente de natureza amorfa.

A presença das fases YAlO_3 e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ em detrimento de $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ explicam os baixos valores de condutividade térmica obtidos para todas as amostras em geral. De facto, foi já mencionado por outros autores que, quando se produz a fase $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ em vez de YAlO_3 ou

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, as amostras apresentam condutividades térmicas superiores (Shimizu Y., 2000). Outras razões que podem ser apontadas como responsáveis pelos baixos valores de condutividade térmica obtidos são a presença de uma fase intergranular amorfa, tal como na composição 0Y5Ca, ou uma quantidade insuficiente de aditivos de sinterização para reagir com todo o oxigénio presente à superfície, tal como nas amostras 3Y0Ca e 2Y1Ca. Aumentando a quantidade total de aditivos de sinterização (amostras 4Y2Ca e 4Y3Ca) aumenta a quantidade de fases secundárias formadas, diminuindo a resolução dos seus picos de DRX. Este facto acontece, não só pela presença de maior número de picos no espectro mas também pela existência de picos comuns a várias fases que provocam o seu alargamento e, consequentemente aumentam o ruído. Por outro lado, a condutividade térmica aumenta no caso da amostra 4Y2Ca, e tende novamente a diminuir no caso da amostra 4Y3Ca. Este resultado sugere que a melhoria da condutividade térmica passa por se encontrar um compromisso entre a quantidade e a natureza dos aditivos de sinterização. Outra possibilidade para melhorar a condutividade térmica seria o aumento da temperatura e do tempo de patamar de sinterização, os quais favorecem a limpeza das fronteiras de grão, como foi já demonstrado por outros autores (Jackson T., 1997). Esta alternativa foi descartada neste trabalho, uma vez que um dos objectivos era o de sinterizar a temperaturas não superiores a 1750°C.

5.2.3. Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que podem ser obtidas amostras de AlN por enchimento por barbotina em meio aquoso, completamente densas e com condutividades térmicas relativamente elevadas, após sinterização a 1750°C por um período de tempo curto (2 h).

Com base no estudo da influência dos diferentes aditivos de sinterização testados nas propriedades finais, é possível concluir que, quer a quantidade quer a razão entre os dois aditivos estudados (CaF_2 e YF_3), desempenham papéis importantes no desenvolvimento microestrutural e na determinação das propriedades físicas finais dos corpos sinterizados.

De entre as várias razões estudadas, a mistura 4-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 , foi a combinação mais apropriada nas condições de sinterização usadas, permitindo obter amostras de AlN com condutividades térmicas na ordem de $115 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

5.3. Caracterização dos corpos de AlN processados por prensagem a seco de grânulos obtidos por aspersão-congelamento-liofilização de suspensões

5.3.1. Procedimento experimental

5.3.1.1. Avaliação dos efeitos da atmosfera de pré-sinterização na composição superficial das partículas de AlN

Os códigos e respectivas composições das amostras usadas no estudo do efeito da atmosfera de pré-sinterização na extensão da oxidação das partículas de AlN, estão apresentados na Tabela 4-2 (Capítulo 4). A queima dos ligantes e plastificantes foi efectuada em duas atmosferas diferentes, ar e azoto, usando o ciclo térmico seguinte: velocidade de aquecimento de 5°C/min desde a temperatura ambiente até aos 500°C, seguida de 2 h de patamar a esta temperatura, e depois de arrefecimento natural.

Com o intuito de verificar os efeitos térmicos na perda de peso e no fluxo de calor, foram efectuadas análises térmicas (SETARAM, Labsys, Caluire France) nas duas atmosferas (N₂ e ar) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. A análise química superficial dos pós antes e após pré-sinterização nas duas atmosferas diferentes, nomeadamente, a quantificação do oxigénio residual, carbono e fósforo remanescentes à superfície das partículas, foi efectuada por Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (XPS). Esta análise foi efectuada no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num equipamento ESCALAB 200 A, VG Scientific (Reino Unido) com software PISCES de aquisição e análise dos resultados. Foi utilizada uma fonte de raios-X acromática com ânodo de Al (risca Ka) operando a 15 kV (300 W) e o espectrómetro, calibrado com referência ao pico Ag 3d_{5/2} (368,27 eV), operou em modo CAE com uma energia

passagem de 20 eV. A aquisição dos resultados foi efectuada a uma pressão inferior a $1,0\text{E-}6$ Pa. A análise dos espectros foi efectuada usando uma aproximação dos picos com forma Gaussiana-Lorentziana e correcção de fundo segundo Shirley.

As superfícies de fractura das amostras após terem sido pré-sinterizadas foram observadas por espectroscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão).

5.3.1.2. Sinterização e caracterização das amostras de AlN

Após a queima dos ligantes e plastificantes, as amostras foram colocadas num cadinho de grafite, envoltas numa cama de pó contendo 50-wt.% de AlN + 50-wt.% BN. Este foi a sinterizar num forno com elemento de grafite (Termolab, Águeda, Portugal), em atmosfera de azoto com fluxo de 40 kPa seguindo o mesmo ciclo térmico apresentado na secção 5.2.2.1.

A densidade dos corpos sinterizados foi medida em etilenoglicol, de acordo com o método de imersão de Arquimedes, sendo a percentagem de densificação calculada com base na densidade teórica do AlN ($3,26\text{ g/cm}^3$). As fases cristalinas foram identificadas usando difracção de raios-X (DRX, Rigaku, Tóquio, Japão) com radiação de $\text{CuK}\alpha$. As microestruturas das superfícies de fractura e das superfícies polidas foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão) usando feixe de electrões retro-difundidos. As fronteiras de grão foram observadas por microscopia electrónica de transmissão (TEM, Hitachi, 9000 NA, Tokyo, Japão).

A condutividade térmica foi obtida nas mesmas condições apresentadas na Secção 5.2.1.1.4.

A resistência mecânica foi medida em séries de 25 barras, obtidas por prensagem de grânulos usando um molde metálico com dimensões médias de $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}^3$, sinterizadas nas condições apresentadas na Secção 5.2.2.1. O equipamento e as condições de medição

foram as mesmas apresentadas para as amostras preparadas por enchimento por barbotina, apresentadas na Secção 5.2.2.1.5. A dureza de Vickers foi efectuada num durómetro (Zwick, Roell, 8187.5 LKV, Reino Unido) com microscópio acoplado. O procedimento efectuado foi semelhante ao que se encontra descrito na Secção 5.2.1.1.3.

5.3.2. Resultados e Discussão

5.3.2.1. Caracterização da superfície das partículas de AlN após pré-sinterização

A Figura 5-6 apresenta os resultados das análises térmicas nas duas atmosferas estudadas (ar e N₂), efectuados numa amostra de grânulos de AlN contendo 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ na presença de 5-wt.% Ligante e 2,5-wt.% PEG 200, preparados por aspersão-congelamento-liofilização de suspensões aquosas.

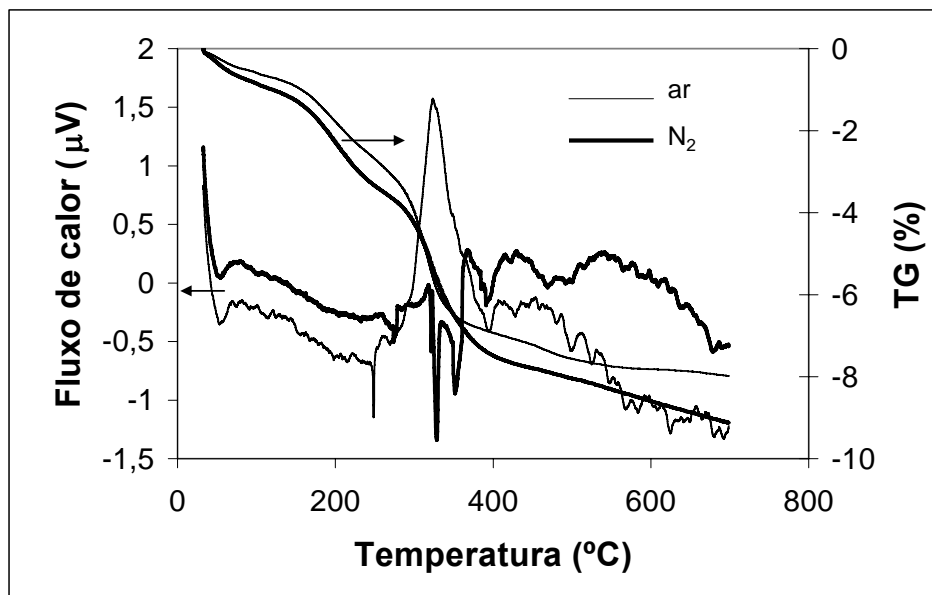


Figura 5-6 ATD/TG de uma amostra de grânulos de AlN contendo 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ na presença de 5-wt.% Ligante e 2,5-wt.% PEG 200, em duas atmosferas diferentes, ar e N₂.

Os resultados mostram que, em ambas as atmosferas, a perda de peso apresenta várias etapas, sendo superior no caso da pré-sinterização efectuada em atmosfera de azoto. Esta diferença torna-se mais evidente para temperaturas superiores a 400°C onde a perda de peso derivada da remoção das substâncias orgânicas é mitigada por um determinado ganho de peso, derivado da oxidação do AlN durante a pré-sinterização em atmosfera de ar. Desta forma, a curva termogravimétrica (TG) correspondente à amostra pré-sinterizada em atmosfera de ar tende para um patamar a estas temperaturas, contrariamente ao decréscimo contínuo observado na amostra pré-sinterizada em atmosfera de azoto. Além disso, é também de notar o deslocamento da curva TG para temperaturas mais elevadas no caso da pré-sinterização em atmosfera inerte.

As primeiras etapas de perda de peso são atribuídas ao desaparecimento da água livre e adsorvida à superfície das partículas. As segundas, que têm início por volta dos 180°C, podem ser atribuídas à degradação do aditivo orgânico de peso molecular mais baixo (o plastificante), enquanto que as terceiras podem ser atribuídas à degradação do ligante. Tal como seria de esperar, as curvas referentes ao fluxo de calor, ATD, apresentam diferenças significativas dependendo do tipo de atmosfera, especialmente nos efeitos relacionados com a queima dos aditivos orgânicos. A amostra apresenta um pico exotérmico quando pré-sinterizada em atmosfera de ar, verificando-se um efeito oposto (pico endotérmico) quando a pré-sinterização ocorre em atmosfera inerte. A partir destes resultados poderá prever-se que a remoção exotérmica dos componentes orgânicos em atmosfera de ar pode originar o aquecimento localizado num corpo espesso e, conseqüentemente, a formação de defeitos tais como retracção anisotrópica. Em ambas as atmosferas de pré-sinterização a queima dos orgânicos ocorreu até aos 400 °C pelo que, em estudos posteriores, a pré-sinterização foi efectuada a 500°C, de forma a garantir o desaparecimento completo destes componentes. As perdas de peso visíveis após 400°C serão discutidas com mais detalhe no próximo Capítulo (Capítulo 6).

O efeito da atmosfera de ar na oxidação do AlN durante a sinterização foi estudado por vários autores e avaliado por observações da microestrutura das amostras (Lavrenko V.A., 1983; Robinson D., 1994^{a,b}; Hyoun-Ee K., 1994; Wenjea J., 2004). Os estudos foram

efectuados em condições mais drásticas a temperaturas num intervalo de 1000-1400°C, por tempos de patamar relativamente longos (20 a 100 h). De um modo geral, os autores verificaram que as amostras apresentavam um filme poroso, composto essencialmente por Al_2O_3 ou $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$, na interface onde a oxidação ocorria. Esta camada superficial rica em oxigénio apresentava um elevado número de fissuras devido a diferenças de expansão térmica entre esta e o substrato, diminuindo a resistência mecânica do material.

No presente trabalho tentou-se também avaliar eventuais efeitos da atmosfera de pré-sinterização nas microestruturas das amostras. A Figura 5-7 apresenta a superfície de fractura da amostra 3Y2Ca/3L-1.5P200 (ver composição na Tabela 4-2, Capítulo 4) após pré-sinterização a 500°C em atmosferas de ar e de azoto.

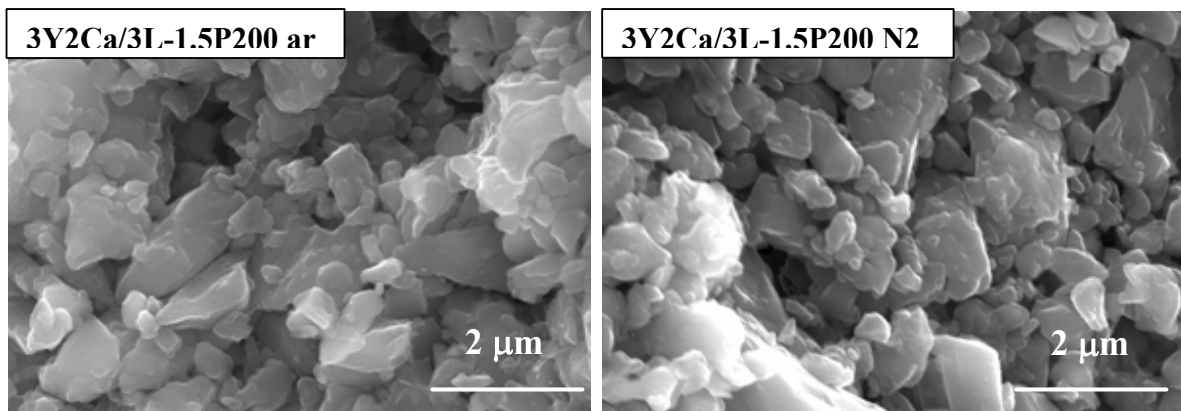


Figura 5-7 Superfícies de fractura de amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 pré-sinterizadas em atmosfera de ar (ar) e atmosfera de azoto (N_2)

Da observação das microestruturas verifica-se que não são detectáveis diferenças entre as duas amostras, tendo-se verificado resultados semelhantes para as restantes amostras (4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200), não sendo aqui apresentadas por esse mesmo motivo. As baixas temperaturas usadas (500°C), os curtos períodos de tempo (1 h) e a sensibilidade de detecção do SEM, podem estar na origem da falta de detecção de uma camada oxidada à superfície das partículas, após a etapa de pré-sinterização.

Contrariamente, a técnica de análise química superficial (XPS) revelou ser eficiente na detecção da composição química superficial das amostras de AlN pré-sinterizadas em atmosferas diferentes. A Tabela 5-3 apresenta as quantidades de carbono, oxigênio, fósforo, alumínio e azoto medidas para o pó de AlN em diferentes fases: tal como recebido (AlN), após tratamento termoquímico com $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (AlN-T) e após pré-sinterização em diferentes atmosferas (ar ou azoto) (amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200). Para uma melhor análise e compreensão dos resultados, apresentam-se também as razões entre os diferentes elementos: O/Al; N/Al; C/Al.

Tabela 5-3 Composição química superficial medida por XPS, do pó de AlN tal como recebido (AlN), após tratamento termoquímico (AlN-T), e das várias amostras pré-sinterizadas em atmosferas de ar e de azoto (3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200).

	<i>Conteúdo (at %)</i>							
	AlN	AlN-T	3Y2Ca/ 3L-1.5P200		4Y2Ca/ 3L-1.5P200		4Y3Ca/ 3L-1.5P200	
			ar	N ₂	ar	N ₂	ar	N ₂
C (1s)	12,61	12,91	13,79	20,96	12,81	21,63	13,96	21,68
N (1s)	16,99	9,35	6,05	6,21	6,19	6,54	6,14	6,38
O (1s)	35,75	44,97	45,86	40,84	45,91	40,84	45,98	40,68
Al (2p)	34,65	24,97	26,06	23,79	26,52	23,44	25,73	23,08
P (2p)	---	7,80	8,24	8,20	8,58	7,55	8,18	8,19
O/Al	-----	-----	1,76	1,72	1,73	1,74	1,79	1,76
N/Al	-----	-----	0,23	0,26	0,23	0,28	0,24	0,28
C/Al	-----	-----	0,53	0,88	0,48	0,92	0,54	0,94

Comparando os resultados referentes ao AlN tal como recebido (AlN) e após tratamento termoquímico (AlN-T), é possível verificar que ocorreu um enriquecimento superficial em O₂ (\approx 9-10 wt.%) e em P (\approx 8 wt.%) derivados da camada protectora contra a hidrólise, concomitante com uma diminuição das concentrações de N₂ e Al, confirmando os resultados apresentados no Capítulo 2. A diminuição da quantidade de alumínio à

superfície dos pós de AlN-T pode ser devida a uma possível reacção entre o oxigénio e o alumínio formando óxidos de alumínio ou oxinitretos (Osborne E.W., 1998; Bellosi A., 1993).

Comparando os resultados do AlN-T com as três composições 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3-1.5P200, pré-sinterizadas em atmosfera de ar, é possível concluir que a superfície das partículas de AlN apresentam um enriquecimento de 1-wt.% em oxigénio após a etapa de queima. Por outro lado, efectuar a etapa de queima em atmosfera inerte resulta num decréscimo significativo da quantidade de oxigénio (\approx 4-wt.%) e num aumento simultâneo na quantidade de carbono (\approx 8-9 wt.%). A análise das razões atómicas entre os diferentes elementos revela que a razão O/Al varia entre 1,73 e 1,78 para as amostras pré-sinterizadas ao ar, enquanto que para as amostras pré-sinterizadas em azoto varia entre 1,71 e 1,76. Por outro lado, a razão N/Al varia entre 0,23-0,24 para as primeiras e 0,26-0,28 para as segundas. Quando se analisa a razão C/Al verifica-se que esta apresenta os maiores intervalos de variação, sendo 0,48-0,54 ao ar e 0,88-0,94 em N₂. Estes resultados estão em concordância com trabalhos efectuados por outros autores (Yan H. W., 1993).

Destes resultados pode deduzir-se, que após a queima das substâncias orgânicas (ligantes e plastificantes), remanesce carbono residual à superfície das partículas de AlN, cuja quantidade varia de acordo com a atmosfera usada. As amostras sujeitas ao processo de queima em atmosfera inerte (N₂) apresentam quantidades de carbono residual superiores àquelas pré-sinterizadas ao ar. No entanto, além do aumento do carbono à superfície das partículas após o processo de queima, o oxigénio é o elemento mais abundante de entre todos os que foram detectados.

Tendo em conta a interferência do oxigénio à superfície das partículas na sinterização, o uso de aditivos de sinterização que permitam retirar o excesso de oxigénio, torna-se de primordial importância. Recentemente, Robinson e os seus colaboradores (Robinson, D., 1994^{a,b}) mostraram que a distribuição do oxigénio na amostra não era contínua ao longo da espessura da camada oxidada de AlN. Os mesmos autores sugeriram que a densificação

através de aditivos poderá ser importante na cinética de oxidação dos cristais de AlN, bem como na estrutura oxidada. Na mesma ordem de pensamento, Wenjea et al. (Wenjea T., 2004) mostraram que a quantidade e a natureza química do aditivo desempenham papéis cruciais no comportamento à oxidação de amostras de AlN completamente densificadas.

Embora no presente trabalho o uso de diferentes quantidades e proporções de aditivos de sinterização não tenha afectado a química superficial das partículas de AlN após pré-sinterização, o mesmo não aconteceu no que respeita às propriedades térmicas dos sinterizados, como será apresentado e discutido posteriormente.

5.3.2.2. Influência da atmosfera de pré-sinterização nas propriedades finais do AlN

A Tabela 5-4 apresenta os valores da densidade e da condutividade térmica das diferentes composições pré-sinterizadas em atmosfera de ar ou em azoto e posteriormente sinterizadas a 1750°C com 2 h de patamar.

Considerando que o desvio padrão na densidade é de $\pm 0,1\%$, pode concluir-se que todas as amostras apresentam densificação completa, independentemente da atmosfera de pré-sinterização usada. Quanto à condutividade térmica é possível verificar que as diferenças entre as várias composições encontram-se dentro do intervalo do erro experimental (desvio padrão $\approx 5\%$). Por este motivo, não é possível encontrar nenhuma influência clara da quantidade e proporção de aditivos de sinterização nesta propriedade. No entanto, analisando para a mesma composição, os valores da condutividade térmica em amostras pré-sinterizadas ao ar ou em N₂, verificam-se diferenças bastante significativas.

Tabela 5-4 Densidade e condutividade térmica das amostras obtidas por prensagem de grânulos, pré-sinterizadas em atmosferas diferentes.

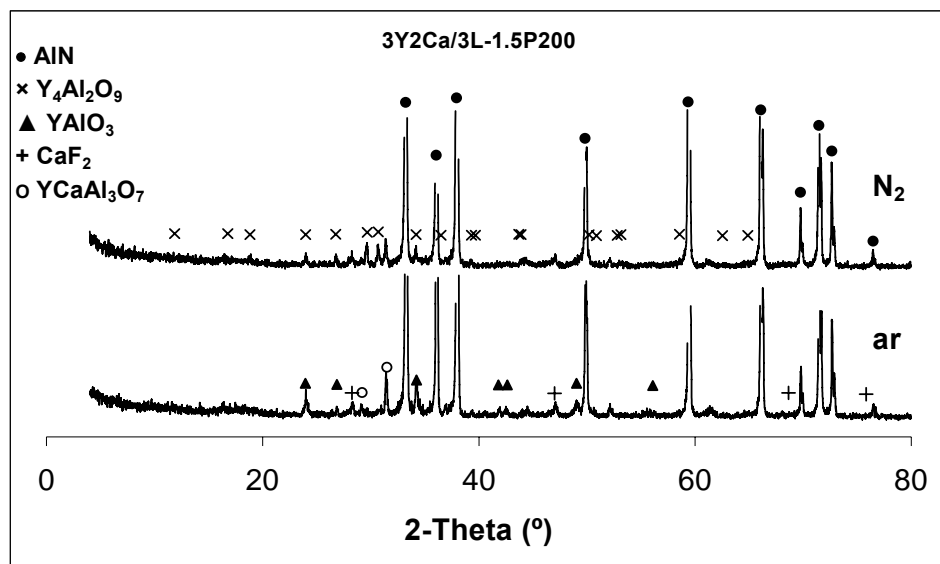
Amostras	Densidades do produto sinterizado (%DT) ¹		Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹) ⁵	
	Pré – sinterização ao ar	Pré – sinterização em N ₂	Pré – sinterização ao ar	Pré – sinterização em N ₂
3Y2Ca/3L-1.5P200	100	100	111	125
4Y2Ca/3L-1.5P200	100	100	111	136
4Y3Ca/3L-1.5P200	99,8	99,9	119	136

A condutividade térmica das amostras pré-sinterizadas em azoto é cerca de 22 % superior relativamente às amostras pré-sinterizadas ao ar. Este aumento pode ser explicado através da razão atómica C/Al que apresenta valores superiores nas amostras pré-sinterizadas em N₂. O aumento da razão C/Al diminui a razão entre a energia interfacial grão-fronteira de grão (γ_{ss}) e a energia interfacial sólido-líquido (γ_{sl}), γ_{ss}/γ_{sl} , permitindo a deslocação das fases secundárias para os pontos triplos. O aumento da condutividade térmica pode ser derivado, por um lado, da redução carbotérmica da camada superficial rica em oxigénio e à consequente diminuição da concentração deste elemento nas fronteiras de grão, e por outro, da reacção entre a camada superficial rica em oxigénio e os aditivos de sinterização formando compostos estáveis à base de alumina.

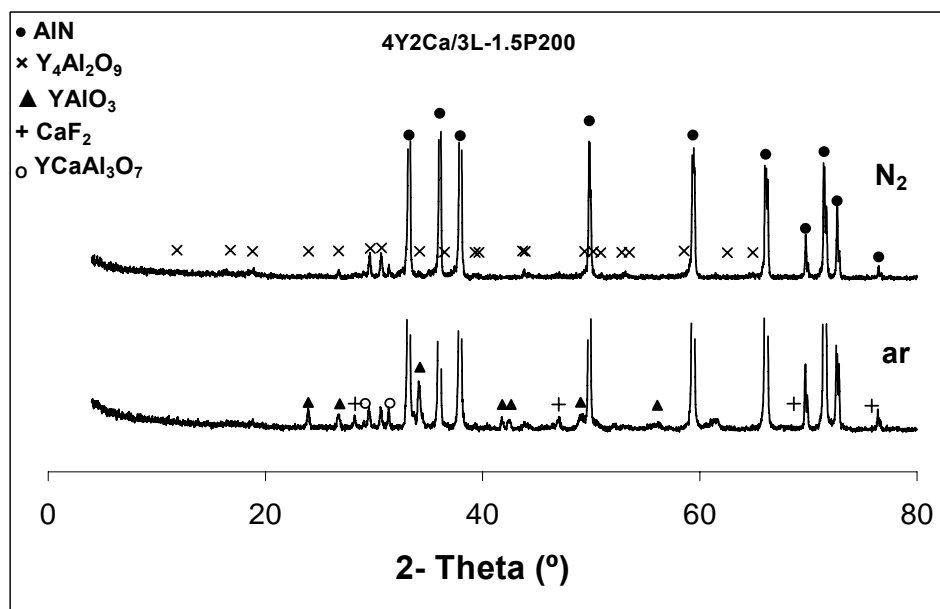
Uma vez que todas as composições estudadas apresentam densificação completa após sinterização a 1750°C durante 2 h, as diferenças observadas na condutividade térmica não podem ser atribuídas ao grau de densificação. A natureza e concentração dos aditivos de sinterização, e a atmosfera de queima dos ligantes e plastificantes são os factores mais relevantes na determinação da condutividade térmica, que por sua vez, depende das características microestruturais e das fases cristalinas formadas.

^{1, 5} O desvio padrão associado às medidas de densidade e condutividade térmica é de $\pm 0.1\%$ e $\pm 5\%$, respectivamente.

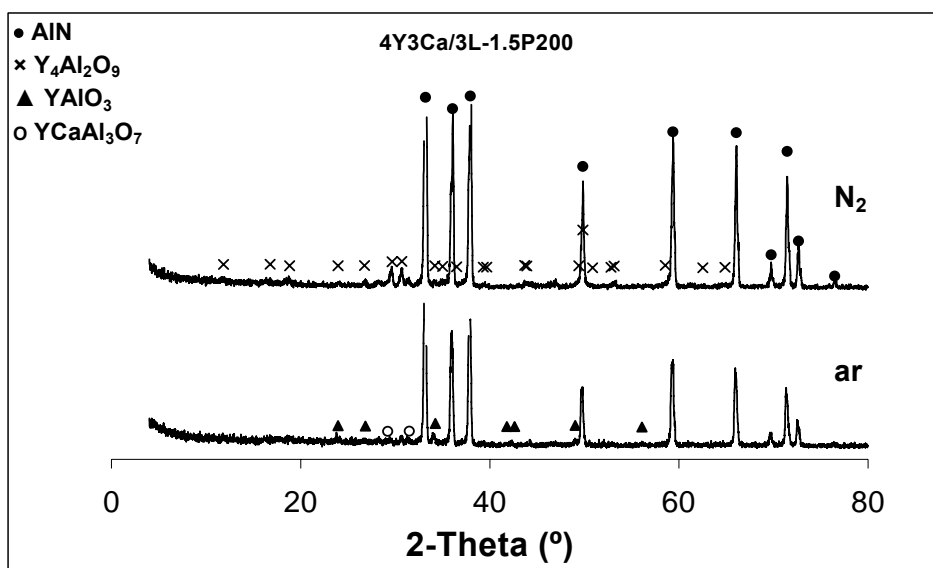
A Figura 5-8 (a, b e c) apresenta os espectros de difração de raios-X das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200, respectivamente, sinterizadas a 1750°C/ 2 h, depois de serem submetidas à etapa de pré-sinterização nas duas atmosferas testadas (ar, N₂).



(a)



(b)



(c)

Figura 5-8 Difracção de raios-X das amostras de 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C/2h, com pré-sinterização em diferentes atmosferas (ar, N₂).

De facto, os resultados mostram que as fases secundárias formadas durante a sinterização dependem da atmosfera de queima a que as amostras foram sujeitas, bem como da quantidade e razão dos aditivos de sinterização. Tal como seria de esperar, o AlN é a fase cristalina mais abundante em todas as composições estudadas, sendo a sua intensidade e resolução superiores no caso das amostras pré-sinterizadas em atmosfera inerte (N₂) e com quantidades totais de aditivos de sinterização de 7-wt.%.

Além do pico principal de AlN, foram registados picos adicionais que puderam ser indexados às fases de *yttrium aluminium monoclinic* (YAM- Y₄Al₂O₉) (atmosfera de azoto), e de *yttrium aluminium perovskite* (YAP-YAlO₃) ou de YCaAl₃O₇ quando a queima é efectuada ao ar.

A origem destas fases secundárias cristalinas nas amostras sinterizadas pode ser explicada da seguinte maneira. A superfície do pó de AlN após o tratamento termoquímico contém

quantidades significativas de oxigénio e fósforo provenientes da camada protectora. A análise superficial dos pós por XPS (Tabela 5-3), revela que o fósforo permanece na superfície das partículas de AlN após a queima das substâncias orgânicas (500°C). A mesma análise mostra que a presença do fósforo já não pode ser detectada após tratamento térmico a 1400°C, sugerindo a volatilização deste elemento a temperaturas inferiores a 1400°C. De acordo com o diagrama de fases do sistema binário $\text{YF}_3\text{-CaF}_2$, espera-se que a fase líquida se forme a partir dos 1200°C. O oxigénio presente à superfície das partículas deverá reagir com os aditivos de sinterização (YF_3 e CaF_2) formando uma fase eutética de baixo ponto de fusão. Esta, além de intervir no processo de densificação, dará origem à formação de fases cristalinas à base de óxidos ítrio-alumínio, tais como YAM e YAP, por precipitação durante a sinterização ou na solidificação. Dos resultados obtidos é de salientar que as fases secundárias mais ricas em ítrio se formaram nas amostras pré-sinterizadas em atmosfera inerte, levando a concluir que existe uma relação entre a razão atômica C/O e a razão Al/Y/Ca nas fases secundárias das amostras sinterizadas. De facto, as fases intergranulares tornam-se mais ricas em ítrio ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) quando a razão C/O aumenta, melhorando, consequentemente, os valores da condutividade térmica. Estes resultados estão inteiramente de acordo com trabalhos apresentados por outros autores, que defendem que quando se forma a fase secundária $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ em detrimento das fases $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou YAlO_3 em cerâmicos de AlN sinterizados na presença de Y_2O_3 como aditivo, se obtêm amostras com melhores condutividades térmicas (Virkar, A., 1989).

A reacção do carbono com a alumina transforma as fases secundárias intergranulares ricas em alumínio para fases ricas em ítrio, contribuindo para a remoção do oxigénio presente nas fronteiras de grão durante a sinterização, de acordo com a seguinte reacção:



Bellosi e os seus colaboradores (Bellosi A., 1993) mostraram que a cinética de oxidação dos substratos de AlN sinterizados, depende do tipo do aditivo de sinterização usado e, que a difusão das espécies oxidadas através da camada superficial protectora rica em oxigénio é o passo controlador do processo.

A molhabilidade do AlN pela fase líquida e a distribuição das fases secundárias nas fronteiras de grão são outros factores interdependentes que afectam a condutividade térmica das amostras. Foi também mostrado por outros autores (Yan, H.W., 1993) que a distribuição das fases secundárias depende da razão C/O. O efeito da atmosfera de pré-sinterização nas características microestruturais das superfícies de fractura das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 (ver Tabela 4-2, Capítulo 4) sinterizadas pode ser observado nas Figuras 5-9 e 5-10, respectivamente. A microestrutura referente à composição 4Y2Ca/3L-1.5P200 era semelhante às outras duas amostras (3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200), não sendo por isso aqui apresentada.

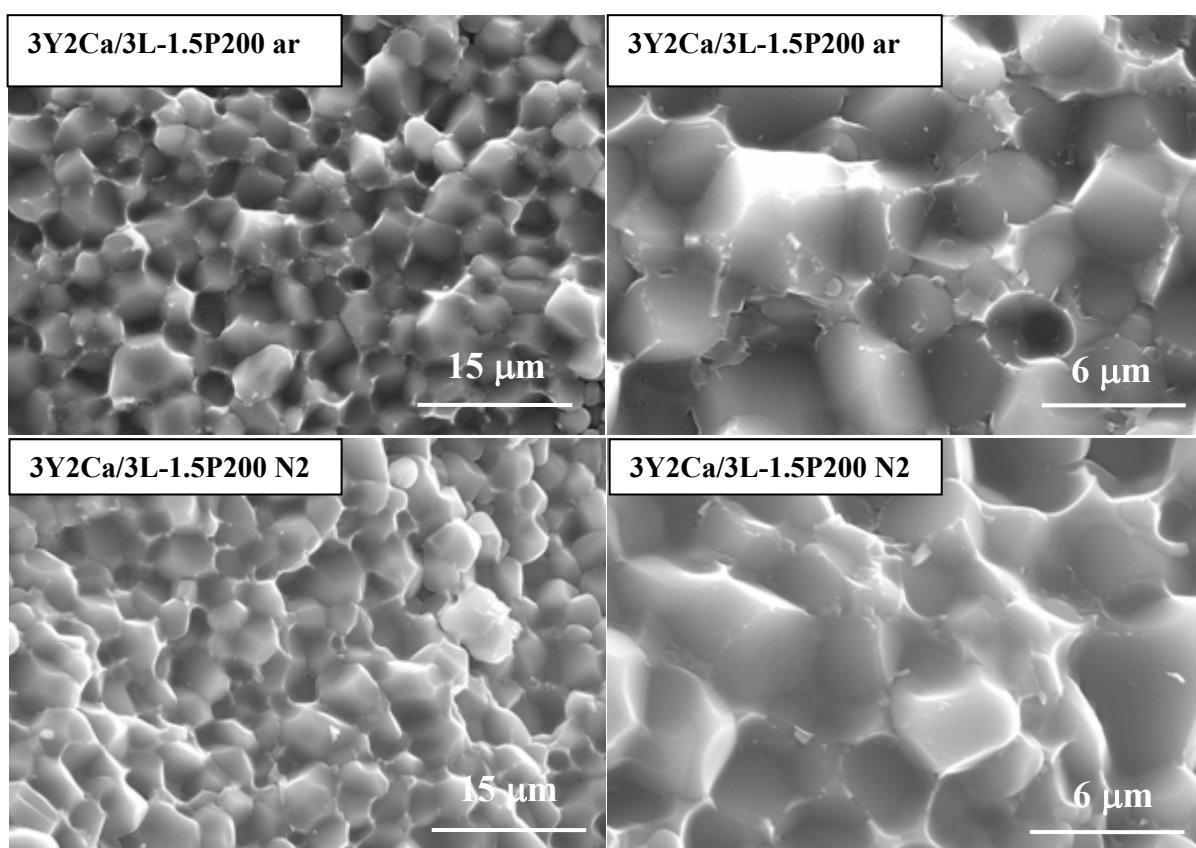


Figura 5-9 Microestruturas de superfícies de fractura das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em atmosferas diferentes (ar, N₂).

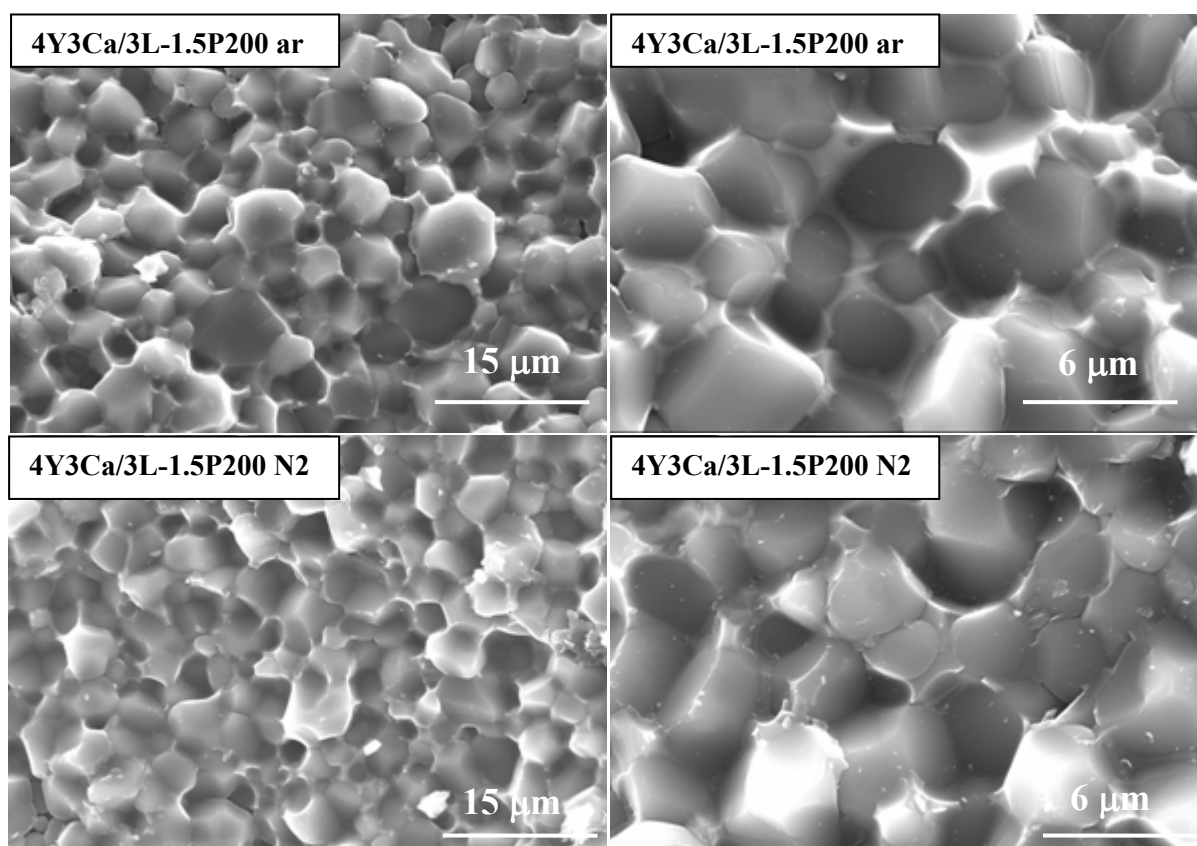
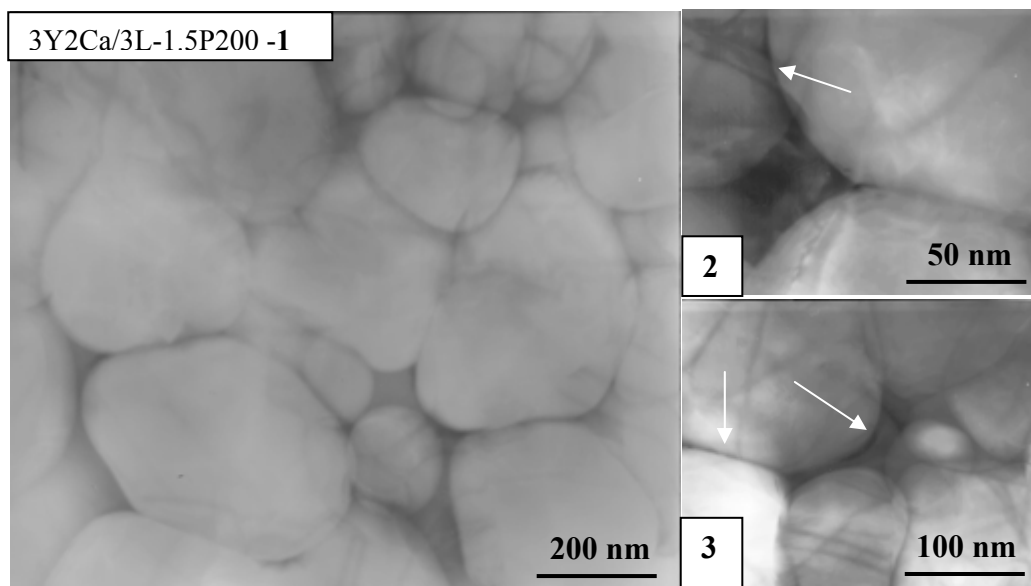


Figura 5-10 Microestruturas de superfícies de fractura das amostras 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré – sinterização em atmosferas diferentes (ar, N₂)

Todas as microestruturas confirmam os elevados graus de densificação medidos e mostram a presença de grãos poliédricos bem desenvolvidos. Para além de uma distribuição homogênea do tamanho de grão, as microestruturas das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 -N₂ e 4Y3Ca/3L-1.5P200 -N₂ revelam a presença de menores quantidades de fases secundárias nas fronteiras de grão, confirmando que a presença de um teor de carbono mais elevado tende a reduzir a quantidade de fases intergranulares (ver Figura 5-10, 4Y3Ca/3L-1.5P200 -ar e -N₂). A segregação preferencial da fase líquida nos pontos triplos é outro efeito aparente da maior razão C/O, sugerindo uma diminuição da molhabilidade dos grãos de AlN pela fase líquida.

Por outro lado, a influência do carbono no tamanho de grão parece ser menos evidente no presente trabalho, quando comparado com os resultados obtidos por outros autores (Lee, R.-R., 1991). Estes verificaram que, adicionado 0,5-wt.% de carbono em amostras de AlN originava uma diminuição do tamanho de grão e um aumento da condutividade térmica. De acordo com estes autores, o carbono providencia uma atmosfera temporária, favorável à redução da quantidade de alumina à superfície das partículas de AlN disponível para reagir com os aditivos de sinterização. Além da diminuição do tamanho de grão, a presença de carbono pode também contribuir para a formação de fases secundárias ricas em ítrio e simultaneamente, reduzir as fases secundárias ricas em alumínio, bem como reduzir as lacunas de Al presentes nos grãos de AlN, melhorando a condutividade térmica.

As fases intergranulares presentes nas fronteiras de grão foram facilmente visualizadas por TEM. A Figura 5-11 mostra imagens das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200, pré-sinterizadas em atmosfera de ar e a Figura 5-12 apresenta as imagens correspondentes às mesmas amostras mas pré-sinterizadas em atmosfera de N₂.



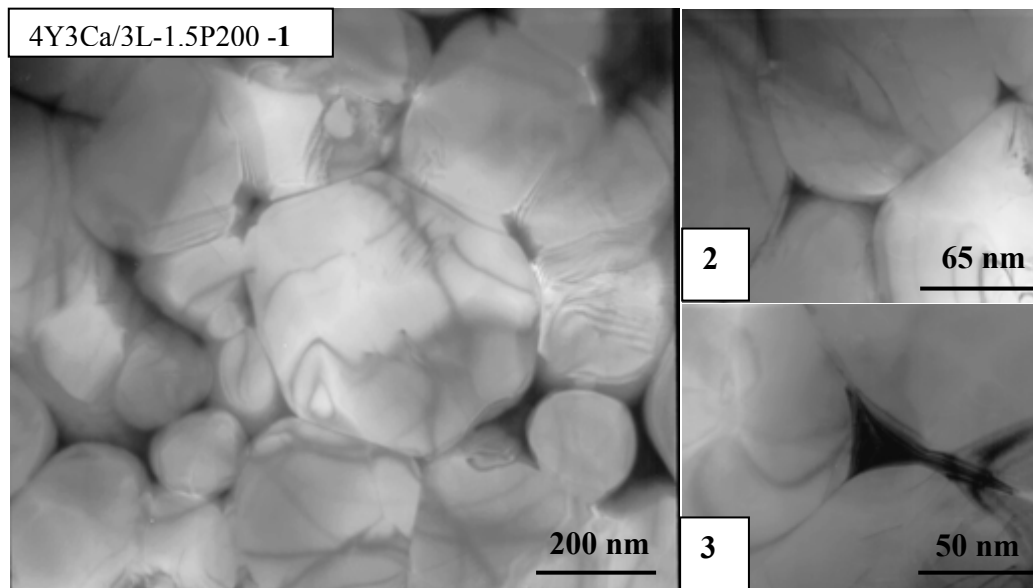
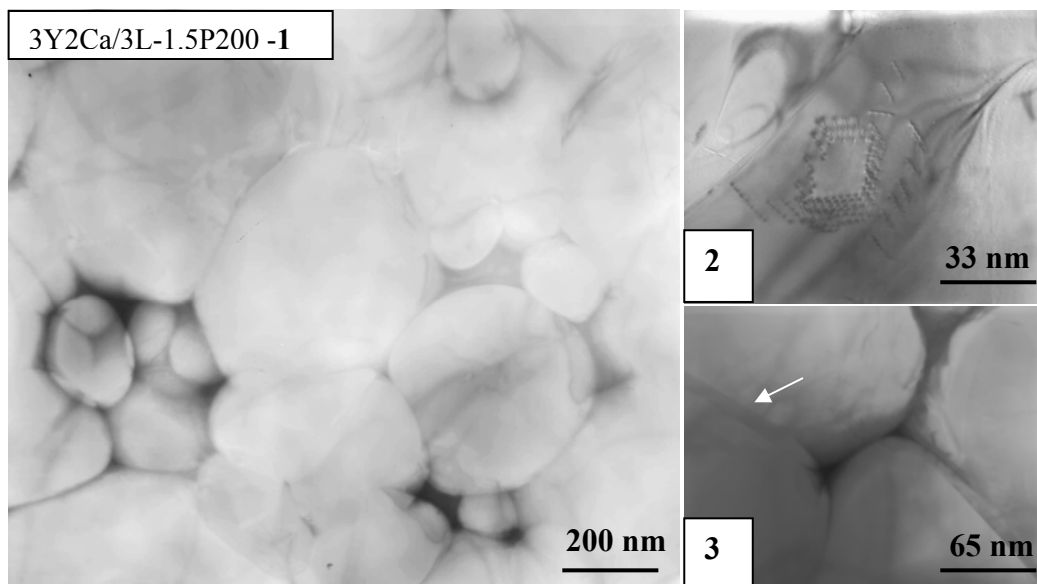


Figura 5-11 Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em atmosfera de ar.



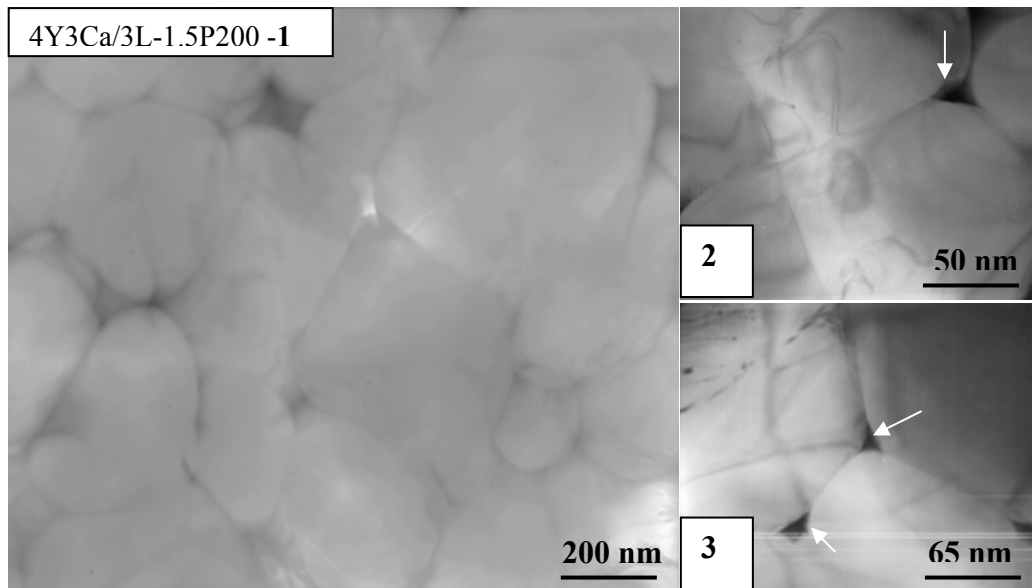
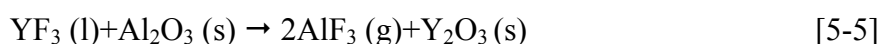


Figura 5-12 Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em N₂.

Da análise das Figuras 5-11 e 5-12 é possível verificar que os grãos de AlN estão separados por filmes e que a espessura das fronteiras de grão depende do tipo de atmosfera usada na pré-sinterização. Os resultados da análise de EDS das fases intergranulares revelaram que estas consistem em diferentes proporções de Y, O, Al e N, tornando-se mais ricas em ítrio quando a pré-sinterização é feita em atmosfera de azoto. Nas amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 pré-sinterizadas ao ar, as fases intergranulares estendem-se ao longo das fronteiras de grão apresentando boa molhabilidade. A presença destas fases nas fronteiras de grão provoca uma falta de conexão entre os grãos e, consequentemente diminui a condutividade térmica. Contrariamente, a fase intergranular nas amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200 pré-sinterizadas em atmosfera inerte (N₂) apresenta uma espessura fina, é aparentemente menos abundante, e aparece preferencialmente localizada nos pontos triplos. A hipotética redução carbotérmica com CO induz a força motriz para a segregação das fases secundárias nos pontos triplos.

Analizando os efeitos do tipo e quantidade dos aditivos de sinterização nas propriedades finais das amostras, é possível verificar que elevadas quantidades de aditivos favorecem a

condutividade térmica. Este fenómeno pode ser explicado da seguinte forma: quando as fases à base de aluminatos de ítrio são retiradas das fronteiras de grão e segregadas nas junções dos grãos (pontos triplos) permitindo o contacto entre grãos de AlN, ocorre uma alteração microestrutural. A adição de incrementos de YF₃ parece diminuir a molhabilidade da fase líquida em relação aos grãos de AlN. Por outro lado, aumentando a proporção de YF₃ origina a formação de fases secundárias mais ricas em ítrio através de duas reacções químicas descritas pelas equações [5-4] e [5-5]:



É possível verificar pelas imagens de TEM (Figura 5-12, 3Y2Ca/3L-1.5P200 -2) a presença de deslocações, cuja densidade é menor no caso das amostras pré-sinterizadas em N₂. A imagem 3Y2Ca/3L-1.5P200 -2 na Figura 5-12 mostra um caso particular de elevada densidade de deslocações presentes num grão de AlN da amostra 3Y2Ca/3L-1.5P200 pré-sinterizada em azoto. No entanto, as amostras pré-sinterizadas ao ar apresentam uma densidade de deslocações superior formando uma espécie de rede. Como se referiu anteriormente, a presença de defeitos tais como deslocações é prejudicial para a condutividade térmica do AlN, uma vez que, sendo o oxigénio escasso nestes pontos, há uma tendência para o remover dos grãos ou das fronteiras de grão, promovendo a presença de lacunas.

A Tabela 5-5 apresenta os resultados da dureza e da resistência à flexão das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200, obtidas por prensagem a seco, pré-sinterizadas em atmosfera inerte (N₂) e sinterizadas na mesma atmosfera a 1750°C/2h. Tal como se verificou para as amostras obtidas por enchimento por barbotina, a amostra que contém a maior quantidade de aditivos de sinterização (4Y3Ca/3L-1.5P200) é a que apresenta menor dureza e menor resistência à flexão, devido à maior abundância das fases secundárias.

Tabela 5-5 Propriedades mecânicas das amostras 3Y2Ca/3L-1.5P200, 4Y2Ca/3L-1.5P200 e 4Y3Ca/3L-1.5P200, sinterizadas a 1750°C durante 2 h após pré-sinterização em N₂.

<i>Amostras</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Resistência à flexão (MPa)</i>
3Y2Ca/3L-1.5P200	9,53 ± 0,20	241,1 ± 14,9
4Y2Ca/3L-1.5P200	10,22 ± 0,28	208,7 ± 21,8
4Y3Ca/3L-1.5P200	7,39 ± 0,21	174,9 ± 18,2

5.3.3. Conclusões

Os resultados apresentados mostram que é possível obter cerâmicos de AlN completamente densos (3,26 g/cm³) e com condutividades térmicas que variam entre 110 e 140 W m⁻¹ K⁻¹ por prensagem a seco de grânulos preparados por aspersão-congelamento-liofilização de suspensões aquosas. Os parâmetros identificados como sendo os pontos-chave do controlo da densidade e da condutividade térmica foram a atmosfera de queima dos ligantes e plastificantes, os aditivos de sinterização e a temperatura de sinterização.

A queima dos aditivos orgânicos em atmosfera inerte (N₂) permite a remanescência de alguma quantidade de carbono residual nos pós de AlN, que tem um papel importante na melhoria das propriedades finais do AlN, uma vez que contribui para a remoção do oxigénio em excesso durante a sinterização. A reacção entre o oxigénio excedente e os aditivos de sinterização (CaF₂ e YF₃) promove a formação de fases secundárias ricas em ítrio (Y₄Al₂O₉), as quais tendem a ser segregadas preferencialmente nos pontos triplos, melhorando a condutividade térmica do material. Contrariamente, a pré-sinterização ao ar favorece a formação de fases secundárias ricas em alumínio (Y₃Al₅O₁₂), que possuem melhor capacidade para molhar os grãos de AlN, espalhando-se ao longo das fronteiras de grão, e diminuindo a condutividade térmica.

Pode concluir-se, do estudo da sinterização de amostras de AlN prensadas a partir de grânulos, que a queima dos ligantes e plastificantes em amostras de AlN deve ser efectuada em atmosfera inerte (N_2), a 500°C durante 1 h. Usando estas condições, foi possível obter condutividades térmicas na ordem dos $140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para um teor total de aditivos de sinterização de 6-wt.% (4-wt.% YF_3 e 2-wt.% CaF_2).

5.4. Caracterização dos corpos de AlN obtidos por processamento de cintas

5.4.1. Procedimento Experimental

Partindo das cintas preparadas por *tape casting*, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 4 (Secção 4.3.4), cortaram-se amostras cilíndricas de 1 cm de diâmetro e efectuou-se a queima dos ligantes em atmosfera inerte (N_2) a 500°C durante 1 h, de acordo com as conclusões retiradas na Secção 5.3.3. Após a queima dos ligantes e plastificantes, as amostras foram colocadas num cadinho de grafite, imersas numa cama de pó contendo 50-wt.% de AlN + 50-wt.% BN, e posteriormente sinterizadas em forno de grafite (Termolab, Águeda, Portugal), seguindo o mesmo ciclo térmico apresentado na Secção 5.2.2.1.

As densidades das amostras sinterizadas foram medidas em etilenoglicol, de acordo com o método de imersão de Arquimedes, sendo a percentagem de densificação calculada com base na densidade teórica do AlN (3,26 g/cm³). As fases cristalinas foram identificadas usando difracção de raios-X (DRX, Rigaku, Tóquio, Japão) com radiação de $CuK\alpha$. A microestrutura das superfícies de fractura e das superfícies polidas foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi, S-4100, Tóquio, Japão) usando o feixe de electrões retro-difundidos. As fronteiras de grão foram observadas por microscopia electrónica de transmissão (TEM, Hitachi, 9000 NA, Tóquio, Japão).

A condutividade térmica foi obtida nas mesmas condições apresentadas na Secção 5.2.1.1.4.

A dureza de Vickers foi efectuada num durómetro (Zwick, Roell, 8187.5 LKV, Reino Unido) com microscópio acoplado. O procedimento efectuado foi semelhante ao que se encontra descrito na Secção 5.2.1.1.3.

5.4.2. Resultados e Discussão

A Tabela 5-6 apresenta os valores de densidade, condutividade térmica e dureza das amostras cilíndricas da composição 3Y2Ca (95-wt.% AlN + 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂), cortadas das cintas de *tape casting* preparadas com os diferentes teores de aditivos de processamento (ver Tabela 4-3, Capítulo 4).

Tabela 5-6 Propriedades finais (densidade, condutividade térmica e dureza) das amostras obtidas por processamento de cintas.

<i>Amostras</i>	<i>Densidade (%DT)</i>	<i>Condutividade térmica (W m⁻¹ K⁻¹)⁶</i>	<i>Dureza (GPa)</i>
3Y2Ca/8L-4 P200	98,7 ± 0,5	182	9,39 ± 0,16
3Y2Ca/8L-4 P400	98,3 ± 0,4	200	9,28 ± 0,21
3Y2Ca/10L-5 P200	95,8 ± 0,6	173	8,55 ± 0,12
3Y2Ca/10L-5 P400	96,2 ± 1,0	181	8,87 ± 0,22
3Y2Ca/15L-7.5 P200	95,2 ± 0,8	204	8,85 ± 0,15
3Y2Ca/15L-7.5 P400	92,7 ± 1,6	178	7,65 ± 0,18

Começando pelos valores de densidade, pode afirmar-se que comparativamente às amostras obtidas quer por enchimento por barbotina quer por prensagem de grânulos, estas apresentam graus de densificação inferiores. Comparando os resultados dos dois conjuntos

⁶ O desvio padrão associado às medidas de condutividade térmica é de ±5%.

de amostras, verifica-se que as amostras que contêm na composição o polímero com menor peso molecular (PEG 200) apresentam densidades superiores, independentemente da quantidade total de aditivos de processamento. Este resultado, como seria de esperar, é também reflectido na dureza das amostras, que apresentando maiores percentagens de porosidade, devem obrigatoriamente apresentar valores inferiores de dureza. Fixando a natureza do plastificante verifica-se que a densidade diminui com o aumento da quantidade total dos aditivos orgânicos, atingindo valores relativamente baixos (92,7 %) no caso da amostra 3Y2Ca/15L-7.5P400 que contém 15-wt.% ligante + 7,5-wt.% PEG 400.

Tal como foi já mencionado para o caso das amostras prensadas a partir de grânulos, as quantidades elevadas de aditivos orgânicos, que se traduzem em elevadas quantidades de carbono após a pré-sinterização, podem ser responsáveis pelo aumento da porosidade. A separação média entre as partículas dos diversos componentes aumenta com o aumento do teor de aditivos de processamento diminuindo assim o seu potencial para reagirem entre si. Esta poderá ser uma explicação para o aumento da porosidade nas amostras com teores mais elevados de ligante e plastificante.

Por outro lado, é possível também apoiar estes resultados tendo em conta que a reacção da alumina com o carbono (equação [5-4]) origina a formação de monóxido de carbono que, quando presente em quantidades elevadas, poderá ficar aprisionado no interior das amostras formando poros. Para comprovar esta explicação, apresenta-se a título de exemplo uma imagem de SEM (Figura 5-13) obtida de uma amostra que contém 4-wt.% YF_3 + 3-wt.% CaF_2 na presença de 10-wt.% ligante + 5-wt.% PEG 200 com 0,5 cm de espessura, onde a presença deste tipo de poros resultantes de gases aprisionados durante a queima das substâncias orgânicas é perfeitamente visível.

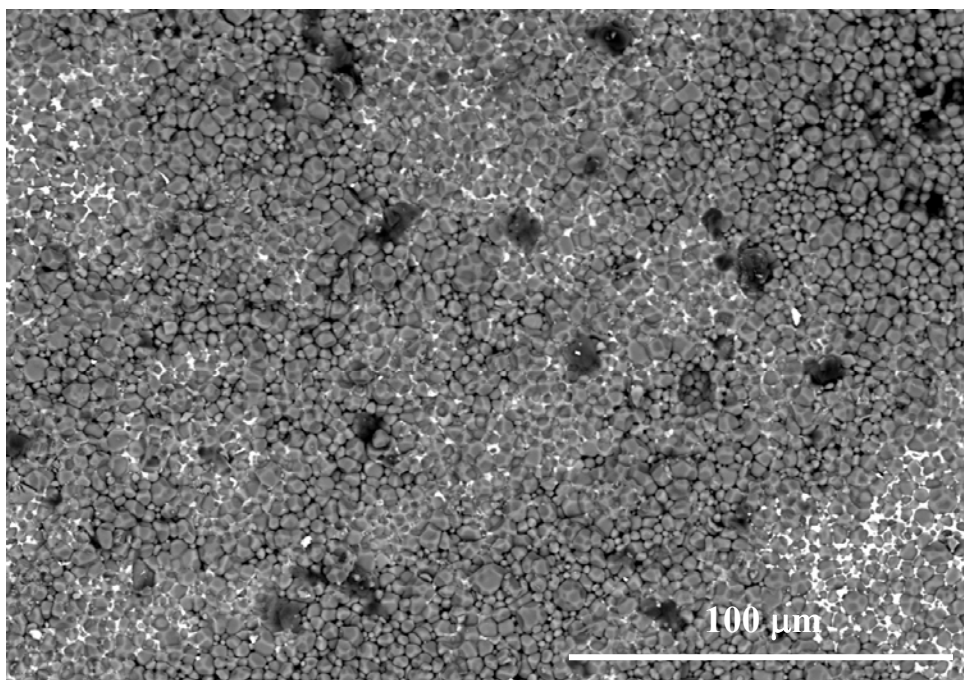


Figura 5-13 Microestrutura de uma amostra de AlN na presença de 4-wt.% YF_3 + 3-wt.% CaF_2 contendo 10-wt.% ligante + 5-wt.% PEG 200, sinterizada a 1750°C/2h.

No entanto, não é descartável o facto de alguns poros poderem derivar do aprisionamento de bolhas de ar nas suspensões, que se mantêm nos corpos em verde e não são eliminados durante a sinterização. Numa tentativa de esclarecer a origem desta porosidade e eliminar esta possível fonte de defeitos seleccionaram-se as amostras na presença do plastificante PEG 400 (3Y2Ca/8L-4 P400, 3Y2Ca/10L-5 P400, 3Y2Ca/15L-7.5 P400) por apresentarem porosidade superior, cortaram-se cilindros com cerca de 20 mm de diâmetro a partir das cintas, uniram-se grupos de 2 por prensagem uniaxial (90 MPa/30 s) e posteriormente submeteram-se a prensagem isostática (200 MPa/60 s). Após sinterização, seguindo o mesmo ciclo térmico já mencionado, as amostras apresentaram os seguintes valores de densidade: $99,9 \pm 0,5$; $99,2 \pm 0,5$ e $95,1 \pm 0,4$ para as amostras 3Y2Ca/8L-4 P400, 3Y2Ca/10L-5 P400, 3Y2Ca/15L-7.5 P400, respectivamente. As Figuras 5-14 e 5-15 mostram as microscopias correspondentes às amostras obtidas a partir das cintas para a mesma composição, após sobreposição de dois cilindros e sujeitas a prensagem (Figura 5-

14) ou sinterizadas directamente com a espessura de 1 cilindro sem qualquer prensagem (Figura 5-15).

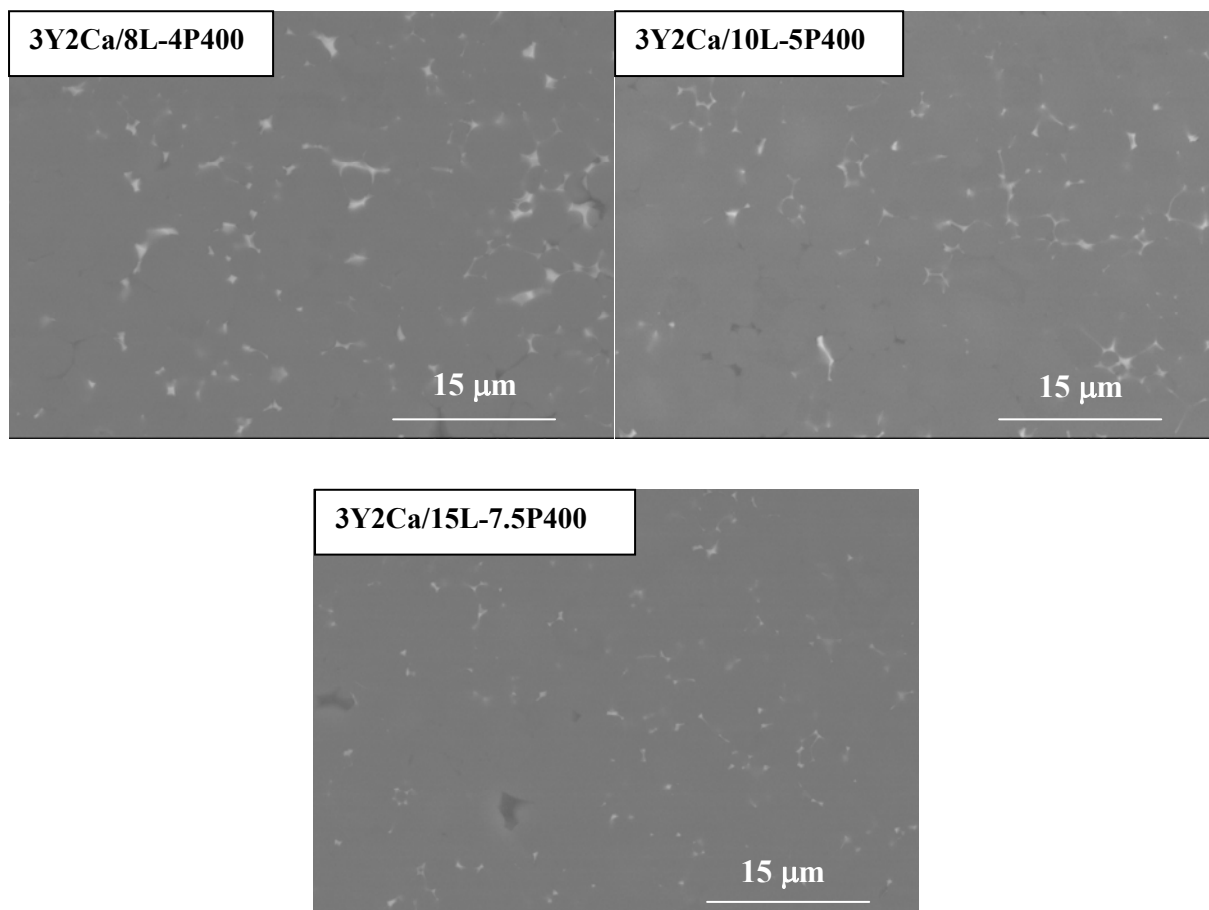


Figura 5-14 Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por sobreposição de 2 discos cilíndricos cortados das cintas de *tape casting*, contendo 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ e diferentes quantidades totais de ligante e plastificante PEG 400.

Observando os dois conjuntos de Figuras (5-14 e 5-15) para as mesmas composições e comparando os valores de densidades obtidos é possível afirmar que, a densidade das amostras aumenta significativamente quando submetidas a prensagem, o que comprova que parte da porosidade deriva do aprisionamento de bolhas de ar nas suspensões. Quando submetidas a prensagem uniaxial e isostática, estas bolhas de ar são eliminadas, e consequentemente, a densidade dos corpos aumenta. No entanto, quando a quantidade de

aditivos de processamento é demasiado elevada os defeitos provenientes da sua queima continuam a ser difíceis de eliminar pelo que a percentagem de densificação não ultrapassa os 95%, como se verifica na amostra que contém 15-wt.% de ligante + 7,5-wt.% de plastificante.

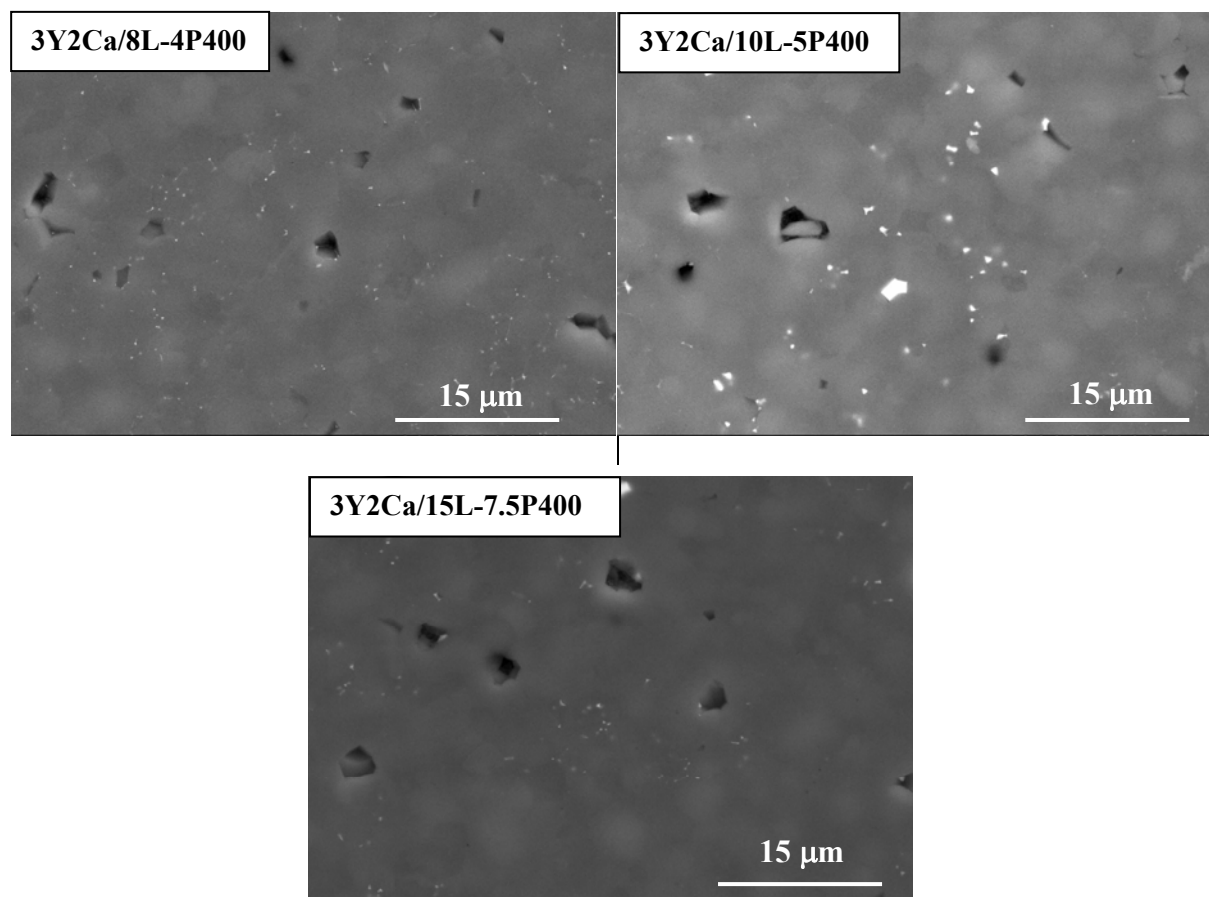


Figura 5-15 Imagens obtidas com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por processamento de cintas (1 cilindro), contendo 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 e diferentes quantidades totais de ligante e plastificante PEG 400.

No entanto, apesar da elevada quantidade de aditivos de processamento originar porosidade superior, a presença do carbono resultante da queima das substâncias orgânicas à superfície das amostras é benéfica para a condutividade térmica, como se pode comprovar pelos resultados apresentados na Tabela 5-6. Comparando com os valores obtidos para as amostras de AlN preparadas por enchimento por barbotina (Tabela 5-2) ou por prensagem a seco (Tabela 5-4), qualquer uma das amostras obtidas por processamento de cintas apresenta valores de condutividade térmica bastante superiores. Comparando as

amostras obtidas com o plastificante PEG 200 com as obtidas com PEG 400 nas mesmas quantidades e proporções, estas últimas apresentam condutividades térmicas ligeiramente superiores, apesar da sua menor densidade. Esta pequena melhoria pode ser derivada da eficiência do polímero PEG 400 na eliminação do oxigênio presente devido ao aumento da cadeia polimérica. Para ser possível a comparação do efeito dos dois plastificantes (PEG 200 e PEG 400) apresenta-se na Figuras 5-16 as imagens de SEM (electrões retro-difundidos) referentes às amostras de cintas contendo como aditivos a mistura 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 , com diferentes composições de PEG 200 como plastificante.

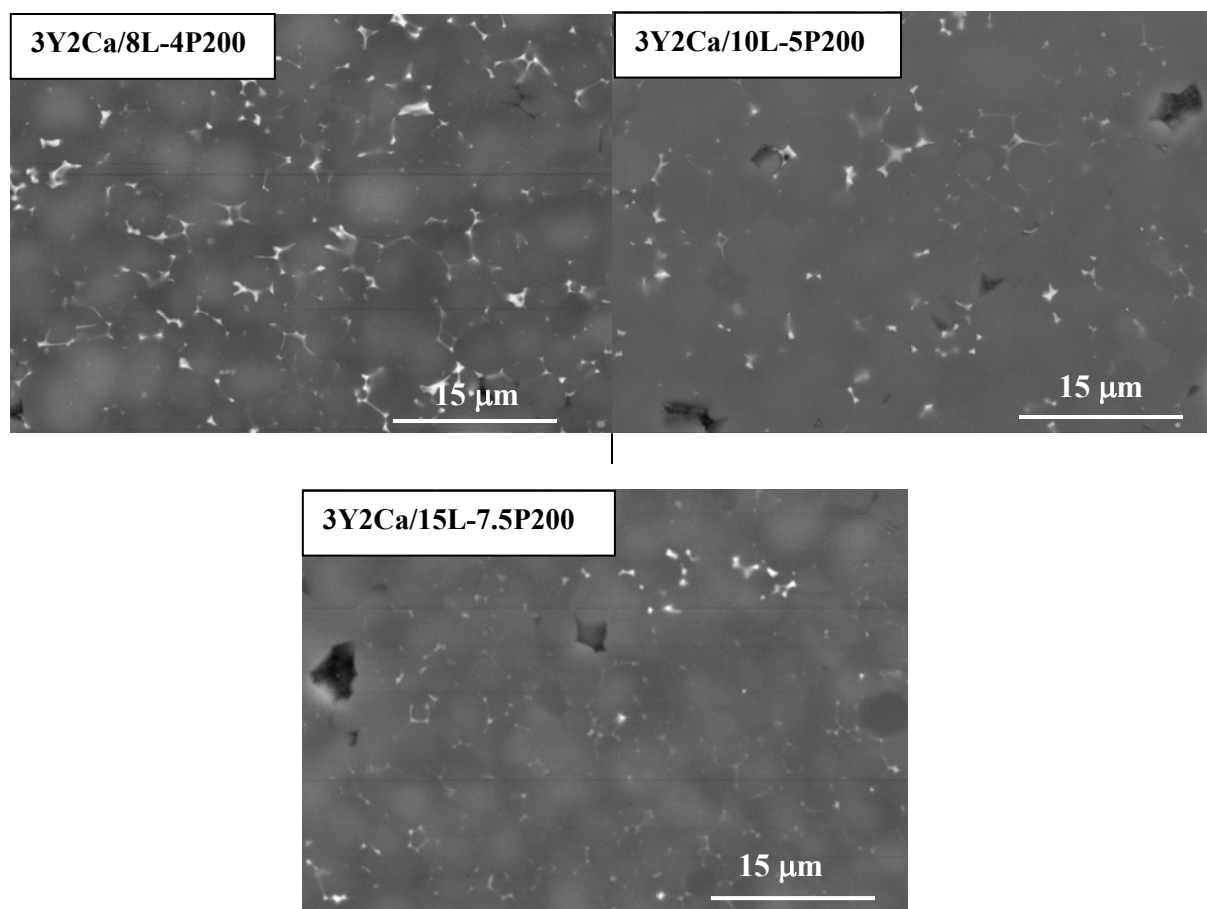
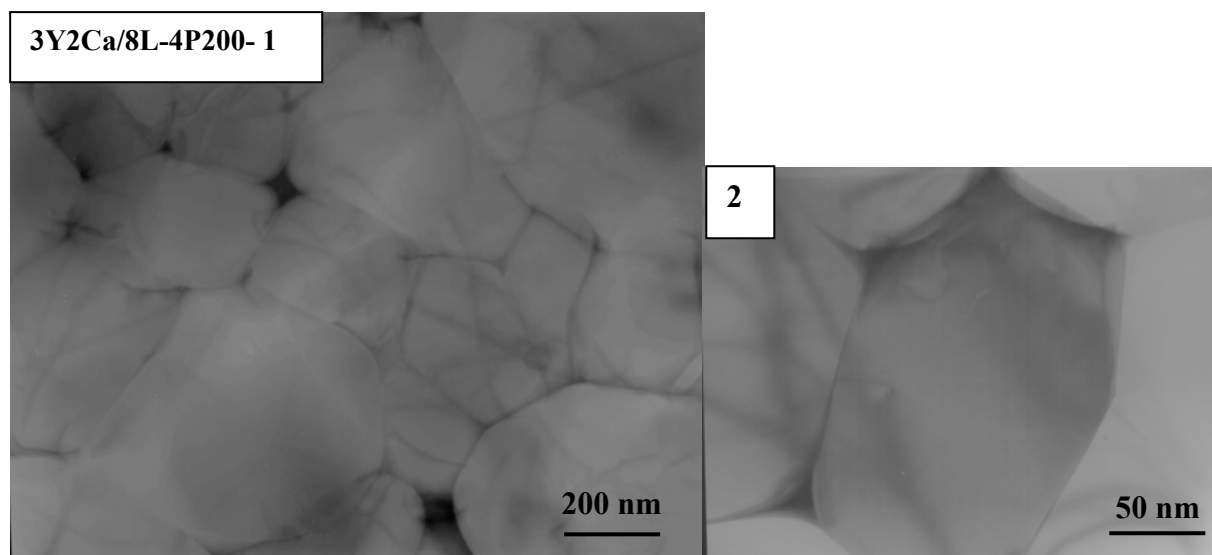


Figura 5-16 Imagens obtidas com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN polidas, obtidas por processamento de cintas, contendo 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 e diferentes quantidades totais de ligante e plastificante PEG 200.

Como se pode verificar, as imagens comprovam os resultados apresentados quer para a densidade quer para a condutividade térmica. Todas as amostras preparadas na presença de PEG 200 (Figura 5-16) apresentam quantidades superiores de fases secundárias quando comparada com as amostras obtidas com PEG 400 (Figura 5-15), embora esta quantidade diminua com o aumento das quantidades de ligantes e plastificante adicionadas. É visível a concentração preferencial das fases secundárias nos pontos triplos, sendo este fenómeno bastante mais evidente no caso da amostra 3Y2Ca/10L-5P400. Como seria de esperar pelos valores de densidade determinados pelo método de Arquimedes, é visível alguma porosidade, em maior quantidade nas amostras preparadas com PEG 400. Embora alguns dos poros possam ser derivados do arrancamento de grão durante a etapa de polimento, a maior percentagem de porosidade não é eliminada durante a sinterização, como foi já demonstrado anteriormente.

As fronteiras de grão foram mais facilmente visualizadas por TEM. A Figura 5-17 mostra as imagens de TEM referentes às amostras de cintas obtidas com diferentes quantidades de ligante e plastificante PEG 200, pré-sinterizadas em atmosfera de azoto e sinterizadas a 1750°C. As imagens de TEM referentes às amostras preparadas com PEG 400 eram bastante semelhantes, razão porque não serão apresentadas.



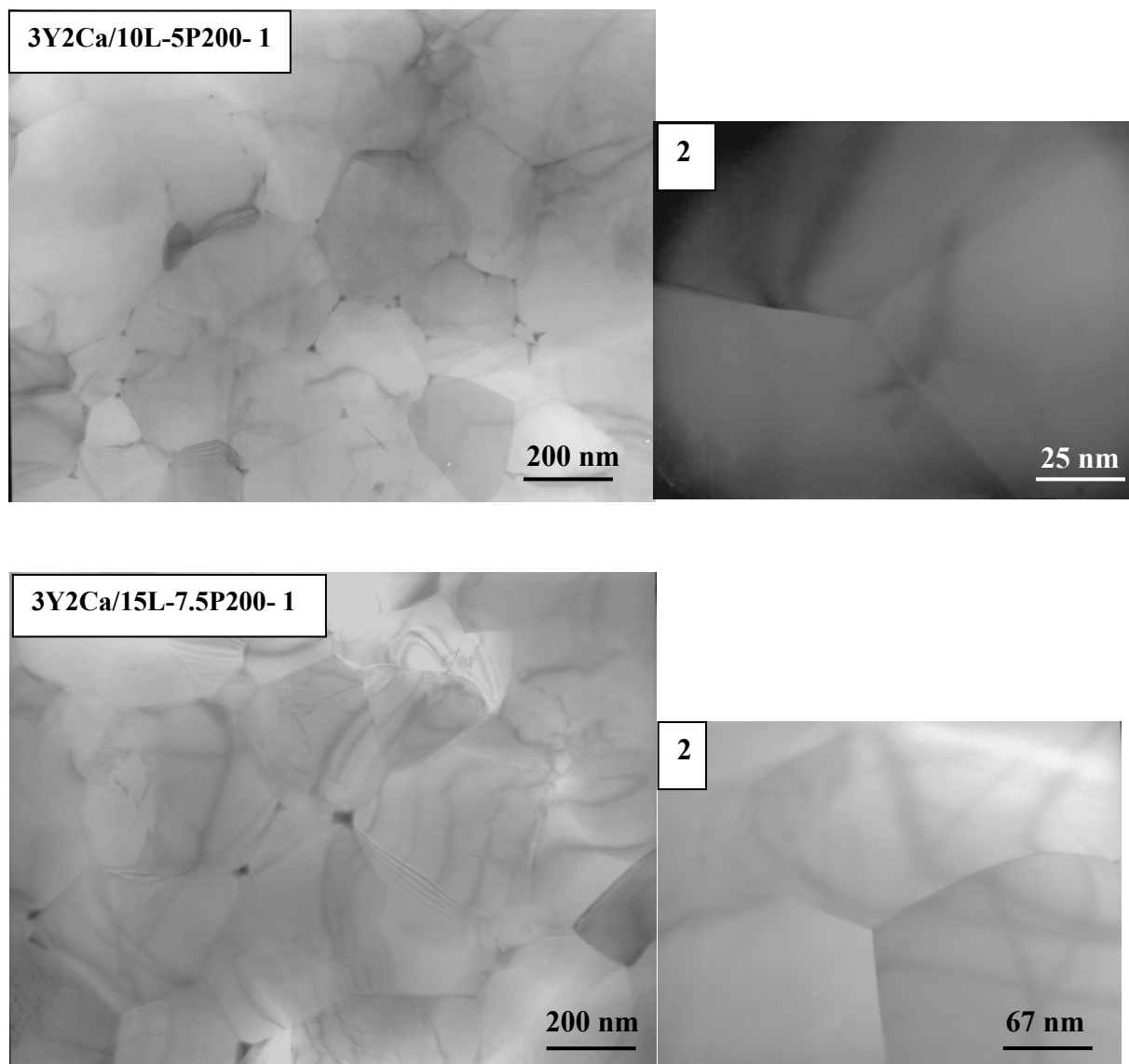


Figura 5-17 Imagens de TEM das amostras 3Y2Ca/8L-4P200, 3Y2Ca/10L-5P200, 3Y2Ca/15L-7.5P200, sinterizadas a 1750°C durante 2 h, após pré-sinterização em N₂.

Como se pode verificar, estas microestruturas apresentam grandes diferenças quando comparadas com as das amostras preparadas por enchimento por barbotina ou por prensagem a seco, especialmente no caso das amostras 3Y2Ca/10L-5P200 e 3Y2Ca/15L-7.5P200. Em vez das formas tendencialmente arredondadas dos grãos, observadas nas amostras preparadas pelos dois primeiros processos, nas amostras 3Y2Ca/10L-5P200 e

3Y2Ca/15L-7.5P200, os grãos apresentam uma estrutura mais poliédrica com pontos triplos bem definidos. Tal como se verificou nas imagens de SEM as fases secundárias aparecem em menor quantidade e localizadas nos pontos triplos.

Este tipo de microestrutura deve ser a principal causa dos valores elevados de condutividade térmica obtidos, apesar de os valores de densidade serem relativamente baixos quando comparados com os obtidos para as amostras preparadas pelos outros métodos de consolidação. Estes resultados sugerem que a existência de fronteiras de grão praticamente isentas de fases secundárias constitui um factor mais relevante para a transmissão do fluxo de calor do que a fracção total de porosidade. À semelhança dos estudos feitos anteriormente com amostras preparadas pelos outros processos de fabrico, também nas amostras obtidas por *tape casting* se procedeu à identificação das fases cristalinas formadas durante a sinterização. As Figuras 5-18 e 5-19 apresentam os resultados de difracção de raios-X (DRX) das amostras da composição 3Y2Ca (3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2) na presença de PEG 200 e de PEG 400 como plastificantes, respectivamente.

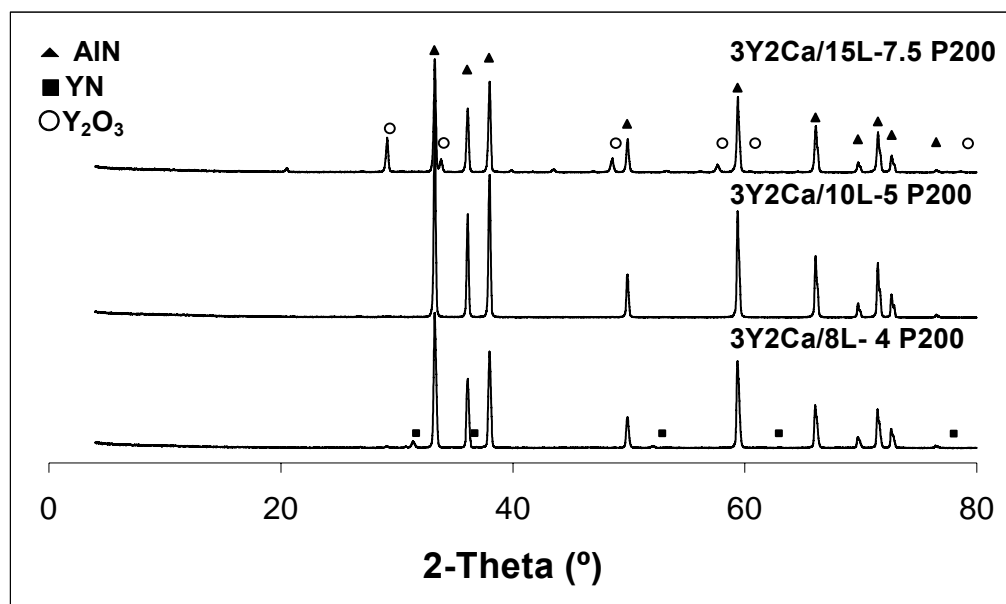


Figura 5-18 Difracção de raios-X das amostras obtidas por processamento de cintas contendo 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca), na presença de diferentes teores de ligante (L) e de plastificante (P200).

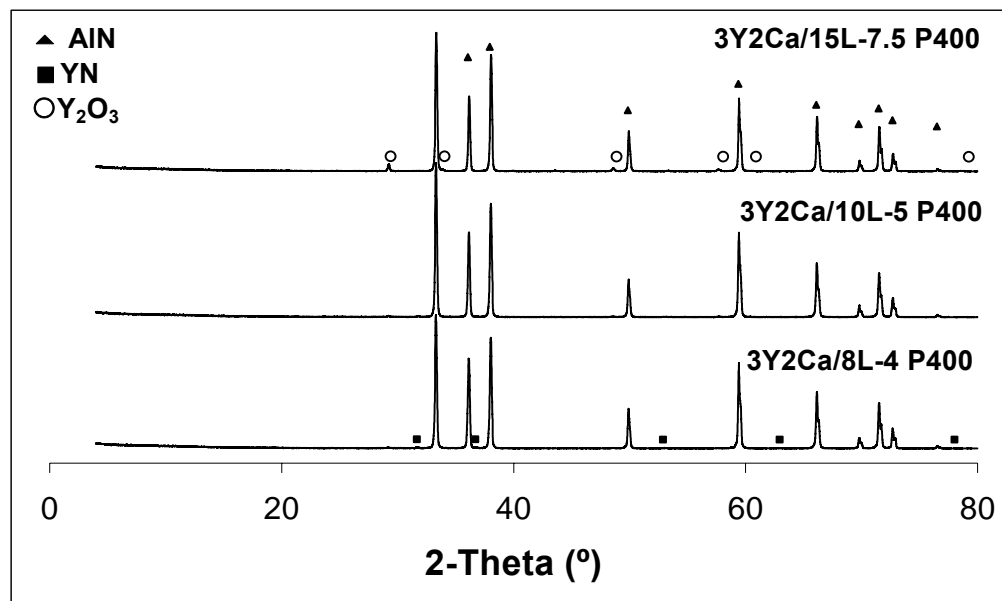


Figura 5-19 Difracção de raios-X das amostras obtidas por processamento de cintas contendo 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ (3Y₂Ca), na presença de diferentes teores de ligante (L) e de plastificante (P400).

Da análise das Figuras 5-18 e 5-19 é possível verificar que as fases secundárias presentes também são diferentes das fases encontradas nas amostras obtidas por enchimento por barbotina ou por prensagem a seco, embora a quantidade de aditivos de sinterização, a temperatura de sinterização e o tempo de patamar sejam os mesmos. Portanto, mais uma vez estes dados permitem afirmar que o carbono remanescente da queima dos aditivos orgânicos (ligantes e plastificantes) desempenha um papel importante na remoção do oxigénio das fronteiras de grão e da rede cristalina. Quando presente em quantidades óptimas pode até tornar as fases secundárias menos ricas em oxigénio, originando aumentos significativos na condutividade térmica das amostras. De facto, segundo Hundere (Hundere A. M., 1996), a diminuição da quantidade de fases secundárias está associada a uma alteração da sua composição química que evolui da seguinte forma: YAG (Y₃Al₅O₁₂) → YAP (YAlO₃) → YAM (Y₄Al₂O₉) → Y₂O₃ → YN. Os valores da condutividade térmica são tanto maiores quanto mais próximo da presença de YN estiverem as fases secundárias presentes na amostra, tal como foi comprovado pelas amostras obtidas pelas três técnicas de consolidação apresentadas neste trabalho.

Os melhores resultados de condutividade térmica conseguidos nas amostras obtidas por processamento de cintas, podem ser devidos não só às quantidades de ligantes e plastificantes presentes, mas também à espessura das amostras. De facto, sendo estas amostras mais finas, existe uma área superficial superior e uma maior proximidade de toda a amostra quer com a cama de pó, quer com a fonte de carbono, permitindo que a reacção entre este e as fases secundárias se dê em maior extensão, contribuindo assim para a diminuição da quantidade de oxigénio nas fronteiras de grão e na rede cristalina.

5.4.3. Conclusões

Os resultados apresentados ao longo desta tese de doutoramento mostram que o objectivo principal almejado, nomeadamente, a preparação de substratos de AlN em meio aquoso pelo método de processamento de cintas, foi alcançado com êxito. Partindo da composição 3Y2Ca contendo 3-wt.% YF₃ + 2-wt.% CaF₂ como aditivos de sinterização e diferentes teores de ligante e de plastificantes, foi possível obter substratos à base de AlN com valores de condutividade térmica da ordem de 200 W m⁻¹ K⁻¹ após sinterização a 1750°C com 2 h de patamar. Estes valores de condutividade térmica superam os dos substratos comerciais de melhor qualidade que são actualmente produzidos a nível industrial a partir de meios orgânicos.

O carbono residual resultante da queima incompleta dos aditivos de processamento melhora a condutividade térmica dos substratos, confirmando a hipótese já anteriormente admitida aquando da discussão dos resultados das amostras consolidadas por prensagem a seco. Assim, não é surpreendente que os valores mais elevados de condutividade térmica tenham sido medidos nas amostras derivadas de cintas com maiores teores de aditivos de processamento, 10-wt.% ligante + 5-wt.% plastificantes (PEG 200 ou PEG 400) e 15-wt.% ligante+ 7,5-wt.% plastificantes, embora esta última quantidade pareça ser já exagerada.

Em resumo, a espessura fina das amostras, e as quantidades de aditivos orgânicos podem estar na origem da melhoria geral dos resultados de condutividade térmica, relativamente às amostras preparadas por enchimento por barbotina ou por prensagem a seco.

Capítulo 6

Termodinâmica da sinterização do AlN tratado superficialmente

6 Termodinâmica da sinterização do AlN tratado superficialmente

6.1. Introdução

Como referido anteriormente, o carácter covalente das ligações químicas envolvidas no AlN dificulta a sinterização deste material na ausência de fase líquida. A presença de fase líquida favorece o transporte de massa e permite que os fenómenos de densificação ocorram de forma mais rápida e a temperaturas mais baixas. Este tipo de densificação é dominado pela força motriz termodinâmica que tende a minimizar a energia livre interfacial do sistema. A compreensão das reacções termodinâmicas entre os vários materiais envolvidos na sinterização e a atmosfera em que a própria sinterização ocorre é essencial para o desenho de materiais sinterizados com as propriedades desejadas. Os elementos cruciais são aqueles que formam espécies voláteis, directamente ou através de reacções com a atmosfera (Sonntag R.E., 2003).

As fases líquidas que promovem densificação do AlN são formadas entre a alumina, normalmente presente à superfície do AlN, e os aditivos de sinterização adicionados. A formação de líquido entre estes componentes deve ocorrer a temperaturas inferiores às temperaturas de sinterização do material de forma a permitir a sua completa densificação. De acordo com a literatura (Seiranian, K.B., 1974), o sistema de aditivos usado neste trabalho (CaF_2 - YF_3) apresenta pontos eutéticos a 1120°C e a 1106°C que correspondem a 60 mole % e a 91 mole % de CaF_2 , respectivamente (ver Figura 5-2).

Em todos os estudos termodinâmicos feitos até agora, relativamente à sinterização do AlN, as amostras usadas foram processadas em meio orgânico, pelo que os componentes envolvidos incluíam apenas a camada de óxido de alumínio à superfície das partículas de AlN e os aditivos de sinterização específicos usados em cada caso, para além da atmosfera

de sinterização (Virkar, A.V., 1989; Hundere, A.M., 1996; Burh, H., 1991; Medraj, M. 2005; Hagen, E., 2002). No caso do processamento em meio aquoso de AlN tratado termoquimicamente contra a reacção de hidrólise é necessário considerar também a composição da camada protectora. Esta fina camada enriquece em oxigénio a superfície das partículas de AlN pelo que a transposição dos estudos anteriores para as amostras de AlN processadas em meio aquoso não é trivial. Isto justifica que a termodinâmica do sistema, incluindo a camada superficial protectora, seja estudada com vista a compreender o papel desta durante o processo de densificação e a recolher dados essenciais para a previsão de propriedades finais e para a optimização das formulações.

Neste Capítulo serão apresentados os efeitos cinéticos da camada protectora do AlN na sinterização do AlN na presença de YF_3 e CaF_2 e, conseqüentemente, nas propriedades finais das amostras sinterizadas. Para tal, foram efectuados cálculos termodinâmicos com o objectivo de prever as espécies sólidas, líquidas e gasosas presentes às diferentes temperaturas ao longo do processo de sinterização. As variáveis testadas foram os aditivos de sinterização (natureza e quantidades), quantidade de carbono residual proveniente da queima incompleta dos ligantes e plastificantes, e natureza da cama de pó envolvendo as amostras.

6.2. *Procedimento Experimental*

As amostras usadas no estudo termodinâmico foram consolidadas por prensagem a seco a partir de grânulos obtidos de acordo com o método apresentado no Capítulo 4 – Secção 4.2.2. Como ligante e plastificante foram usados o Mowilith DM 2HB e o PEG 200, respectivamente, já referidos anteriormente. As composições das amostras e os respectivos códigos de identificação estão apresentados na Tabela 6-1, significando a parte comum (AlN-T) o pó de AlN tratado termoquimicamente, e L e 2L o uso de aditivos de processamento (ligante + plastificante) em teores diferentes. A última parte dos códigos diz respeito aos sistemas de aditivos de sinterização seleccionados que incluíram 3-wt.% YF_3

(3Y), 5-wt.% CaF_2 (5Ca), e as misturas (3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (3Y2Ca) e (4-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 (4Y2Ca).

Tabela 6-1 Composição das amostras e respectivos códigos de identificação.

<i>Código das amostras</i>	<i>Camada protectora (wt.%)</i>	<i>Ligante + plastificante (wt.%)</i>	<i>YF_3 (wt.%)</i>	<i>CaF_2 (wt.%)</i>
AIN-T	2	---	---	---
AIN-T-L	2	4,5	---	---
AIN-T-L-3Y	2	4,5	3	---
AIN-T-5Ca	2	---	---	5
AIN-T-L-3Y2Ca	2	4,5	3	2
AIN-T-2L-3Y2Ca	2	7,5	3	2
AIN-T-2L-4Y2Ca	2	7,5	4	2

As amostras das diferentes formulações (aditivos de sinterização+aditivos orgânicos) foram envoltas em camas de pó de diferentes naturezas (80-wt.% AlN + 20-wt.% BN, 100-wt.% AlN) e sinterizadas de acordo com o seguinte ciclo térmico: 2°C/min até 500°C, 2h a 500°C para remover as espécies orgânicas, seguidamente 3°/min até 1750°C com 2 h tempo de patamar a esta temperatura.

A densidade dos corpos sinterizados foi medida em etilenoglicol, de acordo com o método de imersão de Arquimedes, sendo a percentagem de densificação calculada com base na densidade teórica do AlN (3,26 g/cm³). As microestruturas das superfícies de fractura e das superfícies polidas foram observadas por Microscopia electrónica de varrimento (SEM, Hitachi S-4100, Tóquio, Japão) usando feixe de electrões retro-difundidos. As fases cristalinas foram identificadas usando difracção de raios-X (DRX, Rigaku, Tokyo, Japão) com radiação de $\text{CuK}\alpha$. A difusividade térmica (ν) foi medida de acordo com o método de pulso de energia (Laser flash), usando um equipamento comercial (Thermaflash 2200, Holometrix, USA). O valor da condutividade térmica (K) foi calculado da mesma forma

utilizada para as amostras obtidas por enchimento por barbotina ou prensagem a seco, apresentado no Capítulo 5, Secção 5.2.1.1.4. As perdas de peso do pó de AlN tal como recebido e das diferentes formulações apresentadas na Tabela 6-1 durante o ciclo térmico foram determinadas por análise térmica (Netsch, STA 449 C, Germany) em atmosfera inerte (N_2) a duas velocidades de aquecimento ($2^\circ C/min$ e $10^\circ C/min$).

6.3. Resultados

As Figuras 6-1 e 6-2 apresentam os resultados de perda de peso de algumas das amostras listadas na Tabela 6-1, registadas às duas velocidades de aquecimento, $2^\circ C/min$ e $10^\circ C/min$, respectivamente.

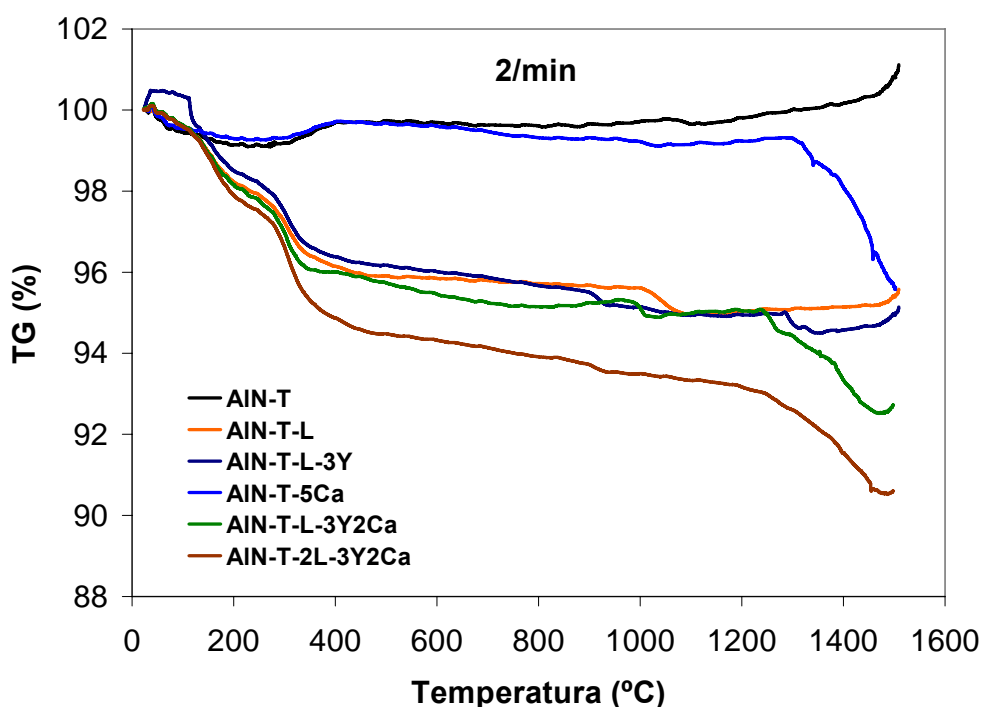


Figura 6-1 Curvas termogravimétricas das amostras de AlN na presença da camada protectora (AlN-T) e com diferentes quantidades de aditivos de sinterização e de processamento (ver composições na Tabela 6-1) obtidas a uma velocidade de aquecimento de $2^\circ C/min$.

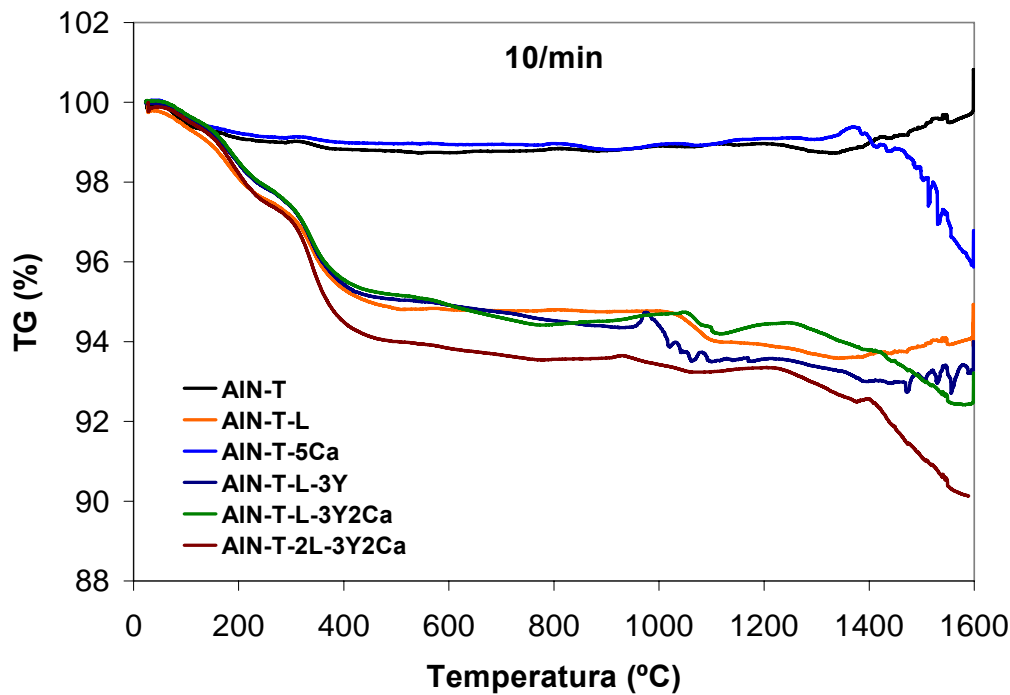


Figura 6-2 Curvas termogravimétricas das amostras de AlN na presença da camada protectora (AlN-T) com diferentes quantidades de aditivos de sinterização e de processamento (ver composições na Tabela 6-1) obtidas a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Da análise dos resultados, verifica-se que o pó de AlN tratado termoquimicamente (AlN-T) apresenta uma ligeira diminuição de peso até cerca de 300°C, seguida de um ligeiro aumento de peso até aos 1300°C, aumentando depois de forma mais acentuada entre esta temperatura e os 1600°C. Este ganho de peso é mais notório no caso da velocidade de aquecimento mais baixa (2°C/min). A presença dos aditivos de processamento (ligantes e plastificantes) na mistura com o AlN tratado com as espécies fosfatadas (AlN-T-L) resulta em perdas de peso significativas em etapas sucessivas. As primeiras perdas de peso da ordem de 3,9-wt.% devem-se à queima das espécies orgânicas presentes e foram registadas no intervalo de temperatura de 25°C a 400°C, seguidas de uma ligeira tendência para um decréscimo contínuo. A segunda perda de peso mais notória, cerca de 0,7-wt.%, ocorreu no intervalo de temperaturas de 1030 a 1060°C, seguida de um ligeiro aumento de peso para temperaturas superiores a 1200-1300°C. Relativamente às amostras de AlN tratado, que possuem na composição aditivos de sinterização (AlN-T-L-3Y, AlN-T-L-3Y2Ca), pode

verificar-se que apresentam praticamente o mesmo comportamento desde a temperatura ambiente até aos 1300°C. Para temperaturas superiores a esta, as amostras que possuem CaF₂ na sua composição (AlN-T-5Ca e AlN-T-L-3Y₂Ca) apresentam uma perda de peso significativa, contrariamente à amostra que contém apenas o YF₃ (AlN-T-L-3Y), a qual registou um ligeiro aumento de peso a partir de ≈1400°C, à semelhança do que fora observado nas amostras sem aditivos de sinterização (AlN-T, AlN-T-L).

A Tabela 6-2 apresenta um resumo das perdas de peso mais significativas observadas nas amostras estudadas, no intervalo de temperaturas de 25 a 1600°C.

Tabela 6-2 Percentagens de perda de peso das diferentes formulações estudadas, em vários intervalos de temperatura, a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.

	<i>Perda de peso (wt. %)</i>				
	25-300°C	300-400°C	980-1030°C	1025-1100°C	1250-1600°C
AlN-T	0,87	-0,44	0,08	----	-0,81
AlN-T-L	2,80	1,06	----	0,51	----
AlN-T-L-3Y	2,51	1,11	0,31	----	
AlN-T-5Ca	0,70	-0,41	0,17	----	3,70
AlN-T-L-3Y ₂ Ca	3,03	0,97	0,39	----	2,08
AlN-T-2L-3Y ₂ Ca	3,39	1,74	----	0,31	2,28
	<ul style="list-style-type: none"> • Evaporação da água • Queima de orgânicos (cadeias curtas) 	<ul style="list-style-type: none"> • Queima de orgânicos (cadeias longas) 			<ul style="list-style-type: none"> • Evaporação do Ca

O efeito da adição de diferentes quantidades de aditivos de processamento no comportamento térmico foi estudado em amostras contendo misturas dos dois aditivos de sinterização (AlN-T-L-3Y₂Ca e AlN-T-2L-3Y₂Ca). As curvas termogravimétricas apresentam andamentos paralelos ao longo de todo o intervalo de temperaturas estudado, tendo as maiores perdas de peso sido registadas na amostra com o teor mais elevado de

orgânicos, tal como seria de esperar. É possível também verificar que, nesta amostra, a perda de peso característica observada aproximadamente a 1000°C, apresenta um ligeiro desvio para temperaturas inferiores, ocorrendo de forma mais gradual, quando comparada com a amostra com o teor de aditivos mais baixo. Contudo, o objectivo principal do uso de diferentes teores de aditivos de processamento era o de avaliar os efeitos que o carbono residual resultante da sua queima incompleta poderia ter na etapa da sinterização.

6.3.1. Caracterização das amostras de AlN sinterizadas

As reacções que ocorrem entre os aditivos de sinterização e a camada de óxido existente à superfície das partículas do AlN durante o ciclo térmico dependem das condições de sinterização, tais como a atmosfera e a natureza da cama de pó (Hundere A.M., 1996). A evolução destas reacções durante o processo de sinterização determina as propriedades finais do material, nomeadamente, o grau de densificação e a condutividade térmica. A Tabela 6-3 apresenta os valores de densidade relativa e de condutividade térmica das diferentes amostras sinterizadas a 1750°C em camas de pó de diferentes composições: 100-wt.% AlN (100 AlN) ou 80-wt.%AlN/20-wt.%BN (80 AlN/20 BN).

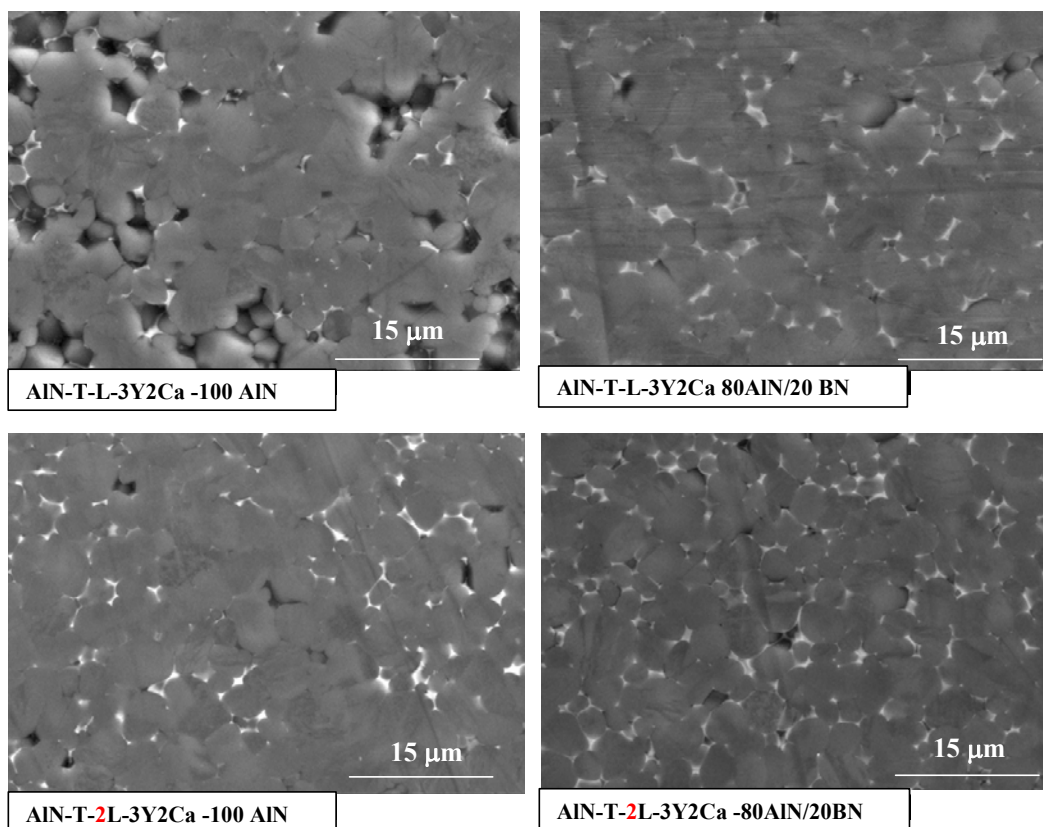
Tabela 6-3 Valores de densidade e de condutividade térmica de amostras sinterizadas em camas de pó com diferentes composições.

<i>Cama de pó</i>	<i>Código das amostras</i>	<i>Densidade (%DT)</i>	<i>Condutividade térmica ($Wm^{-1} K^{-1}$)⁷</i>
100 AlN	AlN-T-L-3Y2Ca	99,9 ± 0,2	95
	AlN-T-2L-3Y2Ca	99,7 ± 0,7	110
	AlN-T-2L-4Y2Ca	101,0 ± 0,4	104
80 AlN/ 20 BN	AlN-T-L-3Y2Ca	99,8 ± 0,4	92
	AlN-T-2L-3Y2Ca	100,1 ± 0,1	100
	AlN-T-2L-4Y2Ca	100,2 ± 0,5	94

⁷ O desvio padrão associado às medidas de condutividade térmica é de ±5 %.

Da análise dos resultados da Tabela 6-3 é possível verificar que todas as amostras apresentam elevada densificação, independentemente da natureza da cama de pó e das quantidades de aditivos. Contrariamente, a condutividade térmica mostra-se dependente quer do tipo de cama de pó, quer das quantidades de aditivos de sinterização e de aditivos de processamento. As amostras envoltas em AlN puro apresentam valores de condutividade térmica superiores quando comparadas com as mesmas amostras envoltas na cama de pó constituída pela mistura de AlN e BN, independentemente da razão de aditivos usada. Comparando a influência dos aditivos de processamento (ligantes e plastificantes) e de sinterização (CaF_2 e YF_3), verifica-se que aumentando a quantidade de aditivos de processamento na amostra (AlN-T-2L-3Y2Ca) se obtém um valor de condutividade térmica superior. Por outro lado, mantendo a quantidade de aditivos de processamento e aumentando a quantidade de YF_3 (AlN-T-2L-4Y2Ca) resultou numa diminuição da condutividade térmica.

Para compreender melhor as diferenças de densidade e de condutividade térmica das amostras, apresentam-se na Figura 6-3 as microestruturas das amostras polidas. A tonalidade mais clara corresponde às fases secundárias e a mais escura aos grãos de AlN.



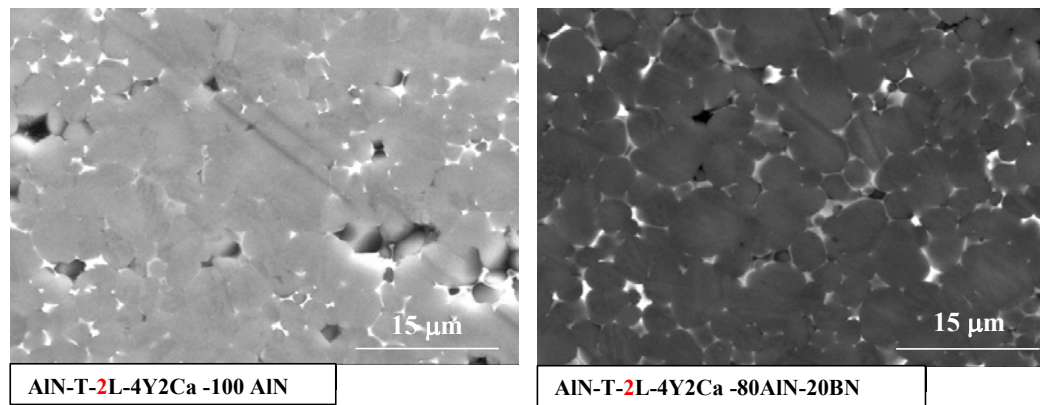
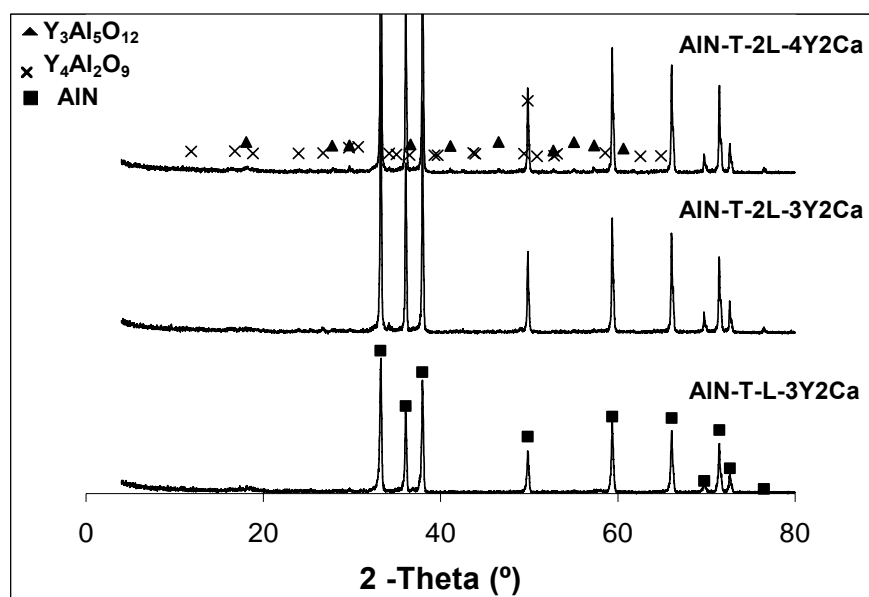


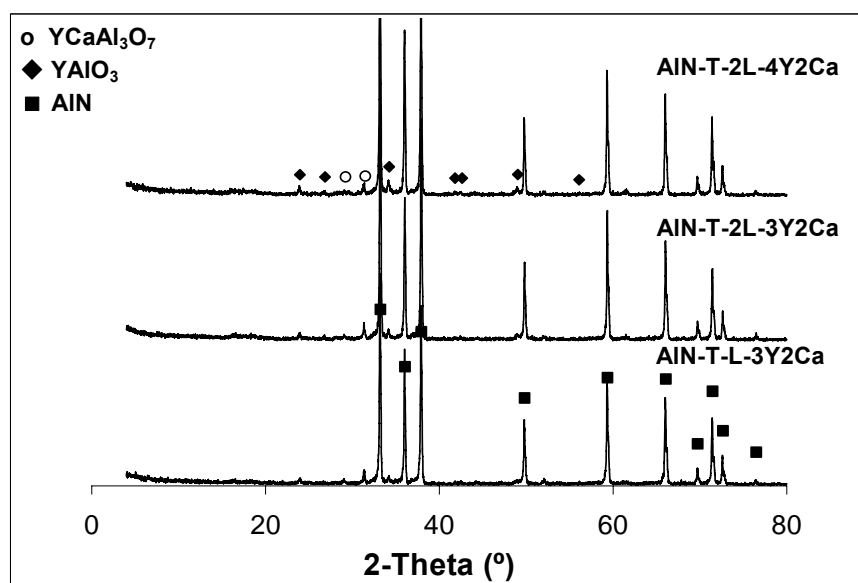
Figura 6-3 Microestruturas obtidas com feixe de electrões retro-difundidos, das amostras de AlN na presença de diferentes quantidades de aditivos de sinterização (YF_3 e CaF_2), e de aditivos de processamento e sinterizadas em camas de pó de diferentes naturezas (80-wt.% AlN + 20-wt.% BN; 100-wt.% AlN) (ver composição das amostras e respectivos códigos na Tabela 6-1).

A forma arredondada dos grãos presentes em todas as amostras é um forte indicativo da predominância do mecanismo de solução-reprecipitação durante a sinterização em presença de fase líquida (Kwon O-H, 1991). Alguns poros de maiores dimensões poderão derivar do arrancamento de grãos durante o polimento das amostras e não corresponder a porosidade real dos compactos sinterizados. Este facto é particularmente visível na amostra AlN-T-L-3Y2Ca-100AlN que, aparentemente, possui uma quantidade inferior de fases secundárias a unir os grãos. Comparando os sinterizados envoltos em AlN puro (100 AlN) com os envoltos na mistura de AlN e BN (80AlN/20BN) é possível verificar que os primeiros apresentam menores quantidades de fases secundárias, para a mesma quantidade e razão de aditivos de sinterização. Além disso, as fases secundárias apresentam-se preferencialmente localizadas nos pontos triplos quando se usa 100 AlN como cama de pó, o que poderá explicar em parte os valores superiores de condutividade térmica obtidos para estas amostras.

Além da localização das fases intergranulares, as diferenças da condutividade térmica podem estar relacionadas com a natureza cristalográfica das mesmas, como foi já demonstrado nos Capítulos anteriores. A Figura 6-4 apresenta os resultados de difracção de raios-X (DRX).



(a) 100 AlN



(b) 80AlN/20BN

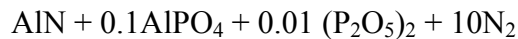
Figura 6-4 Difraccção de raios-X das amostras AIN-T-L-3Y2Ca, AIN-T-2L-3Y2Ca e AIN-T-L-4Y2Ca, sinterizadas a 1750°C/2h em camas de pó com diferentes composições: (a) 100 AlN; (b) 80AlN/20BN.

Tal como seria de esperar, em todas as composições a fase cristalina maioritária é o AlN. No caso das amostras envoltas em 100 AlN os picos secundários foram indexados a fases à

base de aluminatos de ítrio, (YAM- $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) e YAG- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, enquanto que nas amostras envoltas na mistura 80AlN/20BN as fases secundárias identificadas foram YAP- YAlO_3 e YCaAl_3O_7 .

6.3.2. Discussão dos resultados

Os cálculos termodinâmicos foram efectuados usando para o efeito o programa FactSage (The Integrated Thermodynamic Databank System) [Bale, C. W.; 2002] que permite calcular o equilíbrio químico num sistema fechado em função da temperatura e pressão. Os dados de entrada do programa foram o intervalo de temperatura de 1200-1800°C, a pressão parcial de azoto constante de 1 bar e a composição química das amostras, considerando a possibilidade de ocorrência das seguintes reacções:



Em todos os cálculos efectuados, a camada superficial de protecção contra a hidrólise à base de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ foi representada por AlPO_4 e P_2O_5 .

A Figura 6-5 apresenta as fases condensadas minoritárias (actividade: $a=1$, AlN ausente) presentes entre 1200 e 1800°C (a), bem como as espécies dominantes voláteis (b), na mesma gama de temperatura, para o sistema na ausência do composto à base de fosfatos: $10 \text{AlN} + 0,1 \text{CaF}_2 + 0,1 \text{YF}_3 + 0,1 \text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \text{N}_2$. Não são apresentados os resultados das fases condensadas minoritárias para este sistema na presença de fosfatos uma vez que se verificou não ocorrerem alterações das fases apresentadas na Figura 6-5, para a mesma gama de temperaturas.

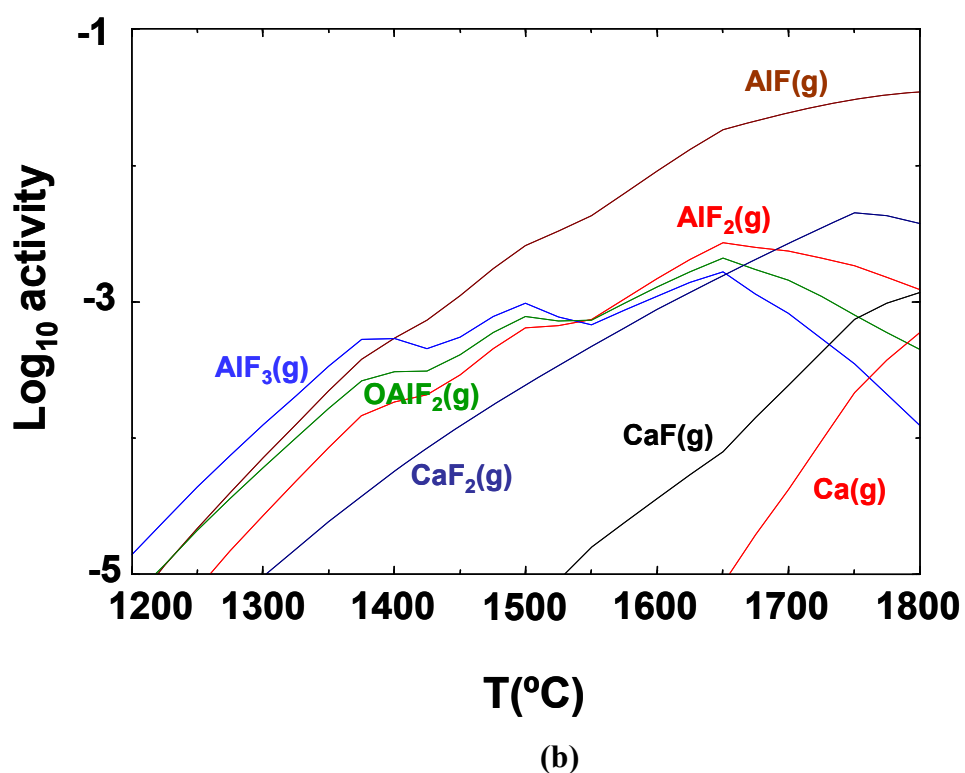
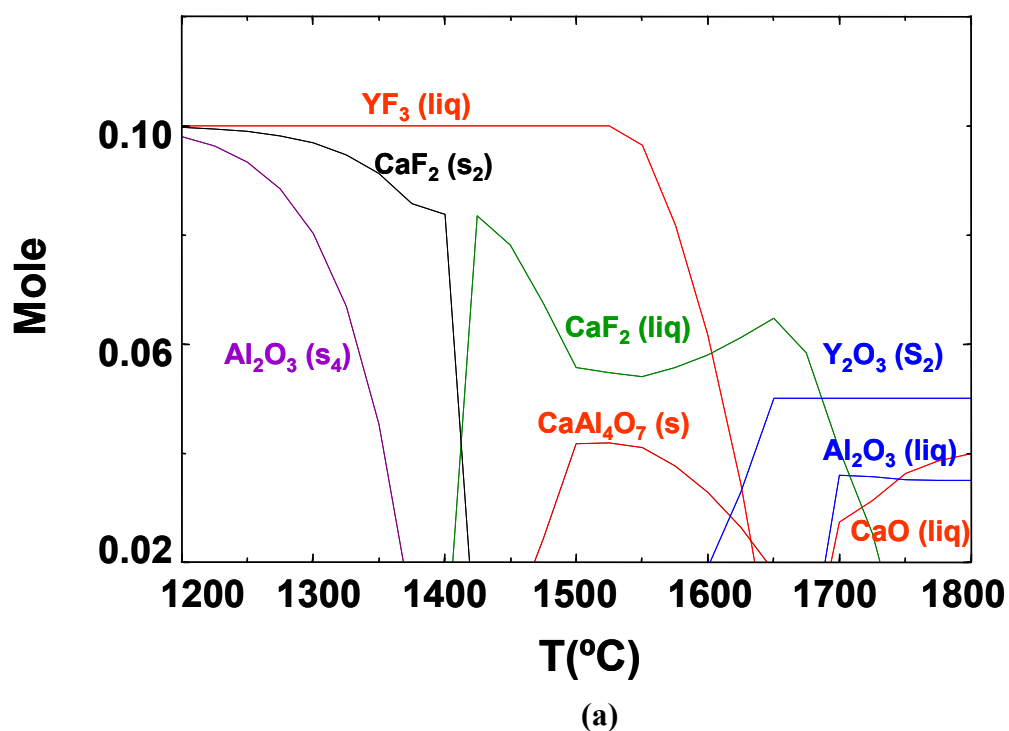
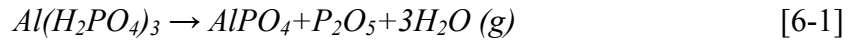
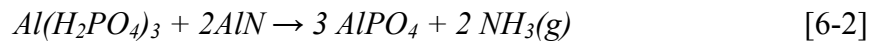


Figura 6-5 (a) Fases condensadas minoritárias ($a=1$, AlN ausente) e (b) espécies voláteis presentes entre 1200 e 1800°C para as amostras de AlN na ausência da camada protectora à base de fosfatos.

A perda de peso sofrida pelo pó AlN-T no intervalo de temperatura 100-150°C, Figura 6-1, pode ser atribuída à evaporação da água ou de alguns gases adsorvidos à superfície do pó, de acordo com a seguinte reacção [6-1]:



Uma outra alternativa consiste em incluir o vapor de água resultante da reacção [6-1] originando a seguinte reacção:



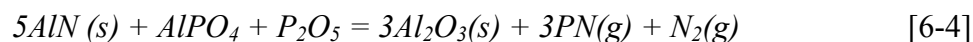
a qual explica a perda de peso mencionada anteriormente como sendo resultante da evaporação da amónia a baixas temperaturas em vez da água. A ocorrência desta reacção origina um aumento relativo da quantidade de oxigénio na mistura de pós. Foi já mencionado que, a remoção do oxigénio da superfície das partículas e da rede cristalina dos pós de AlN é um requisito essencial para melhorar a condutividade térmica do material (Virkar, A.V., 1989; Buhr, H., 1991; Hundere A.M., 1996). No entanto, a sua precoce remoção durante o processo de sinterização pode causar baixa densificação, uma vez que a alumina é necessária para a formação do líquido com os aditivos de sinterização, permitindo a densificação do AlN a temperaturas inferiores.

O aumento de peso observado para a mesma amostra (AlN-T) a $\approx 250^\circ\text{C}$ a baixas velocidades de aquecimento ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) pode ser atribuído à formação de alumina devido à hidrólise do AlN, de acordo com:



Este ganho de peso só é visível nas amostras que não contêm ligantes e plastificantes na sua composição, tais como AlN-T e AlN-T-5Ca. No entanto, isto não significa que a reacção ocorre apenas nestas amostras. O ganho de peso correspondente a esta reacção nas amostras que contêm ligantes e plastificantes pode estar camuflado pela elevada perda de peso derivada da queima das espécies orgânicas. A perda de peso derivada da queima destas espécies orgânicas está dividida em duas etapas: uma no intervalo de temperatura de 100 a 300°C correspondente à queima das espécies com cadeias mais curtas e a outra no intervalo de temperatura 300-400°C correspondente à queima das espécies orgânicas com cadeias mais longas.

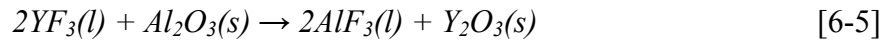
Uma vez que a reacção [6-1] ocorre no início do ciclo de sinterização, as espécies usadas posteriormente nos cálculos termodinâmicos a elevadas temperaturas são AlPO_4 e P_2O_5 . Estes compostos na presença de AlN a elevadas temperaturas (acima de 1000°C) devem ser transformados em alumina e gás PN, cuja reacção entre o AlN e as espécies fosfatadas se pode escrever da seguinte forma:



Uma vez que não se observa esta perda de peso na amostra que não contém aditivos de sinterização (AlN-T), mesmo a elevadas temperaturas, a reacção [6-4] não foi confirmada experimentalmente.

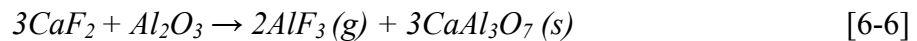
Neste trabalho, além dos fosfatos presentes à superfície das partículas de AlN como protecção contra a hidrólise, as amostras são densificadas por sinterização na presença de fase líquida formada com a ajuda das misturas de aditivos $\text{YF}_3 + \text{CaF}_2$. É conhecido da literatura que a mistura $\text{CaF}_2 + \text{YF}_3$ funde a temperaturas no intervalo 1000–1200°C (Seiranian, K.B., 1974). Desta forma torna-se necessário estudar a reacção entre os fluoretos e a alumina presente à superfície do AlN.

Começamos por ter em consideração a reacção do YF_3 com a alumina. Durante o processo de sinterização pode formar-se Y_2O_3 , de acordo com a seguinte reacção:

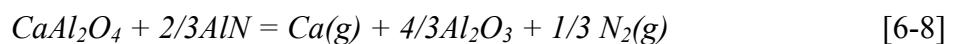
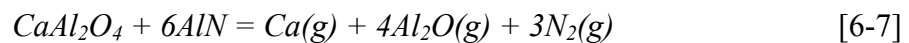


Sabe-se da literatura que o ponto de fusão do YF_3 ocorre a 1155°C (Barin I., 1989). Embora parte do YF_3 possa evaporar durante o ciclo de sinterização, é provável que outra parte reaja com a alumina (Al_2O_3) e forme AlF_3 (g), composto este que sublima a temperaturas superiores a 1200°C , como pode ser observado na Figura 6-5 (b).

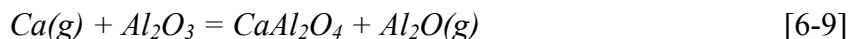
Tal como o YF_3 , o CaF_2 pode também reagir com a alumina presente à superfície do AlN, formando aluminatos de cálcio e AlF_3 (g), de acordo com a seguinte reacção:



A sinterização do AlN na presença de fase líquida formada com a ajuda do CaF_2 a elevadas temperaturas ($>1300^\circ\text{C}$) origina uma perda de peso significativa durante o processo (ver Tabela 6-2) devido às elevadas pressões de vapor originadas pelas reacções químicas entre o AlN e os óxidos derivados dos aditivos de sinterização, como se mostra nas equações [6-7] e [6-8]:

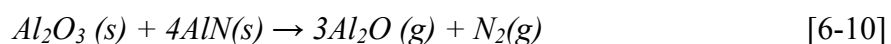


O $Ca(g)$ pode reagir com Al_2O_3 presente à superfície do AlN da cama de pós, de acordo com a seguinte reacção:

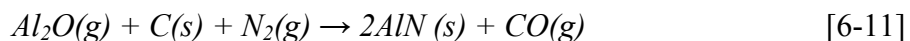


Os resultados apresentados neste Capítulo mostraram que as variáveis que mais significativamente influenciam as propriedades finais das amostras de AlN, nomeadamente, a condutividade térmica, e natureza e a quantidade de fases secundárias, são a presença de carbono residual derivado da queima incompleta dos aditivos de processamento ou oriundo do próprio forno de grafite, e a natureza da cama de pó.

Considerando que durante a sinterização os compactos foram envoltos em camas de pó ricas em AlN, pode admitir-se que a perda de peso das amostras, derivada da decomposição térmica do AlN (s) seja insignificante. No entanto, a camada de Al_2O_3 presente à superfície das partículas de AlN e a alumina resultante da reacção com os fosfatos pode reagir com o AlN da seguinte forma:

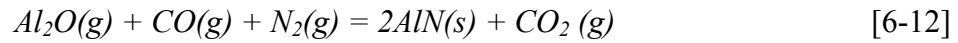


Para esta reacção prosseguir, o $Al_2O (g)$ formado tem de ser removido por difusão através da cama de pó que envolve as amostras e reagir com o carbono residual resultante da queima dos ligantes e plastificantes, do próprio forno, ou do cadinho de grafite, de forma a obter-se novamente AlN, de acordo com a seguinte reacção:



Se a cama de pó envolvente for suficientemente permeável e favorecer a difusão das espécies Al_2O , as amostras de AlN possuirão menores quantidades de oxigénio e, consequentemente, melhores condutividades térmicas (Hundere A.M., 1996). Com base nesta hipótese e nos valores mais elevados de condutividade térmica obtidos nas amostras envoltas em AlN puro, parece razoável admitir-se que esta cama de pó permite um melhor fluxo do oxigénio do interior das amostras para o exterior.

Quando o CO (g) produzido pela equação [6-11] atinge uma pressão suficiente, ocorre a nitridação do Al₂O(g) no interior da amostra de acordo com a seguinte reacção:



O CO₂ (g) resultante desta reacção irá reagir com o carbono existente no ambiente que rodeia a amostra, formando mais CO(g) de acordo com a reacção:



A evolução das fases secundárias intergranulares ricas em alumínio para outras ricas em ítrio pode ser entendida com base nas reacções apresentadas anteriormente, as quais têm a função de remover as impurezas ricas em oxigénio e alumínio das fronteiras de grão.

De acordo com os resultados apresentados no Capítulo anterior (Capítulo 5), a relação observada entre a razão atômica C/O presente à superfície dos pós e a razão Al/Y/Ca presente nas fases secundárias do material sinterizado pode ajudar a compreender a evolução observada nas fases cristalinas secundárias. Com efeito, Hundere et al. (Hundere A.M., 1996), verificaram que as fases intergranulares se iam tornando mais ricas em ítrio (Y₄Al₂O₉) à medida que aumentava a razão C/O à superfície das partículas de AlN, melhorando, consequentemente a condutividade térmica. Isto explica as condutividades térmicas mais elevadas das amostras que possuem na sua formulação inicial maiores quantidades de aditivos de processamento, de que resultam quantidades superiores de carbono residual. As baixas quantidades de fases secundárias observadas nas amostras envoltas em 100 AlN podem também ser explicadas pelas maiores perdas de peso registadas nestas amostras.

6.4. Conclusões

O estudo termodinâmico apresentado neste capítulo permitiu uma melhor compreensão dos fenómenos que ocorrem durante a sinterização de amostras de AlN processadas em meio aquoso, nomeadamente o papel da camada protectora à base de fosfatos, bem como prever os efeitos dos aditivos de sinterização.

Os resultados obtidos mostraram que as espécies fosfatadas reagem com o AlN formando alumina e gás PN, o qual evapora a temperaturas inferiores às de formação da fase líquida. Durante a sinterização do AlN na presença de fluoretos (YF_3 e CaF_2), as reacções químicas que ocorrem entre o AlN e estes aditivos, originam uma perda de peso devido à formação de espécies gasosas, nomeadamente AlF_3 e Al_2O . A evaporação de Al_2O (g) reduz a quantidade de oxigénio das amostras e enriquece as fases intergranulares em Y. A perda de peso e a velocidade de evaporação dependem da temperatura, da quantidade de aditivos de sinterização e do ambiente que rodeia a amostra (natureza da cama de pó e atmosfera). A presença de espécies redutoras (carbono ou CO(g)) também reduz o conteúdo de oxigénio das amostras de AlN, obtendo-se valores superiores de condutividade térmica quando estas são envoltas em AlN puro e quando se usam quantidades mais elevadas de aditivos de processamento que originam maiores teores de carbono residual durante a sua queima.

Capítulo 7

Conclusões gerais

7 Conclusões gerais

Os resultados apresentados e discutidos ao longo desta tese de doutoramento mostraram que é possível proteger efectivamente os pós de AlN contra as reacções de hidrólise através da adsorção física ou da adsorção química de espécies fosfatadas. O primeiro método envolveu a adição conjunta de ácido fosfórico e de ácido acético, sendo o primeiro responsável pela protecção da superfície do AlN contra a hidrólise, e o segundo responsável pela boa dispersão das partículas. Usando este método, foi possível preparar suspensões com elevadas concentrações de sólidos (50-vol.%). Contudo, a ligação relativamente fraca da camada protectora à superfície das partículas e a exposição de novas superfícies durante os processos de moagem e desaglomeração dos pós, motivou o interesse pela investigação de um segundo método alternativo envolvendo a adsorção química de di-hidrogenofosfato de alumínio $[Al(H_2PO_4)_3]$ através de um tratamento termoquímico. Este último método revelou-se mais eficaz devido ao estabelecimento de ligações mais fortes entre o agente protector e a superfície dos pós de AlN. Neste último caso, a estabilização das suspensões foi conseguida com a adição de um dispersante (Duramax 3005) que se revelou eficaz na preparação de suspensões bem dispersas e concentradas. Com estas suspensões foi possível preparar corpos de AlN por diferentes técnicas coloidais, tais como o enchimento por barbotina, o processamento de cintas e prensagem a seco a partir de grânulos obtidos por aspersão-congelamento-liofilização das suspensões aquosas.

O uso de CaF_2 e YF_3 como aditivos de sinterização permitiu reduzir o teor de oxigénio na composição e formar uma fase líquida de ponto de fusão relativamente baixo, por combinação com o filme de Al_2O_3 que normalmente reveste a superfície dos pós de AlN, tornando possível atingir graus de densificação dos corpos da ordem de 99-100% da densidade teórica a uma temperatura de $1750^\circ C/2h$, cerca de $150^\circ C$ inferior àquelas normalmente utilizadas para sinterizar estes materiais, e num tempo relativamente curto. De um modo geral pôde concluir-se que as formulações mais favoráveis à obtenção de valores de condutividade térmica elevados, em termos de aditivos de sinterização, foram as

misturas 3-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 e 4-wt.% YF_3 + 2-wt.% CaF_2 . Usando esta última combinação de aditivos de sinterização foi possível preparar amostras à base de AlN por enchimento por barbotina de suspensões aquosas com condutividades térmicas na ordem de $115 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Os elevados graus de homogeneidade e de densidade em verde também contribuíram para estes resultados e para as excelentes propriedades mecânicas finais dos corpos sinterizados.

O uso de ligantes e plastificantes na preparação dos grânulos para a prensagem a seco ou na formulação das suspensões usadas no processamento de cintas permitiu concluir que estas substâncias, quando presentes em quantidades adequadas, são benéficas na redução do teor de oxigénio presente nas fronteiras de grão e na rede cristalina permitindo, por consequência, melhorias significativas da condutividade térmica dos sinterizados. Para o efeito, a queima destas substâncias orgânicas deve decorrer preferencialmente em atmosfera inerte. Usando as misturas ligante/plastificante de 5/2,5 wt.%, com base na massa de sólidos (prensagem a seco) e de 10/5 – wt.% nas amostras preparadas por *tape casting*, foi possível obter condutividades térmicas na ordem de 140 e de $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente, usando a mesma quantidade de aditivos (3-wt.% YF_3 +2-wt.% CaF_2) e o mesmo ciclo de sinterização ($1750^\circ\text{C}/2\text{h}$) que nas amostras obtidas por enchimento por barbotina.

O estudo termodinâmico ajudou a compreender o papel da camada protectora ao longo da sinterização tendo-se concluído que as espécies fosfatadas reagem com o AlN formando alumina e gás PN, o qual evapora a temperaturas inferiores às de formação da fase líquida. Portanto, à temperatura de sinterização as espécies da camada protectora já não estão presentes na amostra sendo, os aditivos de sinterização e o oxigénio existente nas fronteiras de grão e na rede cristalina, os únicos intervenientes no processo. Este resultado permite concluir que a camada protectora não impede o ciclo normal de sinterização do material. Este facto viabiliza o uso do processamento em meio aquoso do AlN para a obtenção de componentes com propriedades finais semelhantes ou mesmo superiores às obtidas em meio orgânico.

Considerando as excelentes propriedades físicas do AlN que incluem elevada condutividade térmica, baixa constante dielétrica, baixo consumo dielétrico e baixo coeficiente de expansão térmica que fazem dele o material mais utilizado em substratos na microelectrónica, bem como para componentes tridimensionais onde estas propriedades são importantes, é possível concluir que o conhecimento desenvolvido no âmbito da presente tese de doutoramento, no que respeita ao processamento coloidal em meio aquoso de cerâmicos à base de AlN, representa um avanço significativo relativamente ao precedente estado da arte.

Os estudos realizados que deram corpo a esta tese de doutoramento permitiram compreender o papel dos factores mais relevantes do processamento deste material em meio aquoso e controlar as várias etapas de modo a obter corpos em verde homogéneos, capazes de densificar a temperaturas relativamente baixas. As boas propriedades térmicas dos corpos sinterizados viabilizam assim o uso do meio aquoso para o fabrico de componentes cerâmicos à base de AlN nas mais variadas formas. O conhecimento adquirido terá impactos muito positivos, quer a nível científico quer tecnológico: condições de trabalho mais saudáveis e menores riscos de explosão comparativamente aos meios orgânicos tradicionalmente usados, processos de fabrico mais limpos e amigos do ambiente, bem como a redução dos custos de produção tornando os produtos à base de AlN de mais competitivos e de uso mais generalizado. Os resultados obtidos permitem ainda concluir que os solventes orgânicos podem ser definitivamente substituídos pela água no processamento de nitreto de alumínio.

Este trabalho abriu caminho a algumas possíveis vias de investigação futuras, nomeadamente, ao processamento em meio aquoso de composições multicomponentes como as de SiAlONs que incluem o AlN. Com efeito, a reactividade do AlN com a água impedia que estas suspensões fossem preparadas em meio aquoso. Por outro lado, a possibilidade de utilizar o AlN passivado como agente de consolidação directa de suspensões aquosas, promovendo a sua hidrólise controlada e a transformação de suspensões fluidas em corpos rígidos sem remoção da fase líquida, poderá ser outra hipótese de trabalho futuro.

Comunicações científicas resultantes do trabalho de investigação contido nesta dissertação

Capítulos em Livros

Olhero S.M., Oliveira M.I.L.L. and Ferreira J.M.F., “Successful strategies for aqueous colloidal shape-forming of nitride-based ceramics”, Invited Review Paper for the Transworld Research Network, Colloids & Interface Research Series under the title “RECENT DEVELOPMENTS IN COLLOIDS & INTERFACE RESEARCH”, Paper Ref. No. TRN/CIR/PG/M0001, accepted.

Patentes

Ferreira, J.M.F., Oliveira, M.I.L.L., and **Olhero, S. M.**, “Métodos de passivação do AlN em relação à hidrólise, de processamento coloidal de cerâmicos à base de AlN em meio aquoso, e de granulação de pós a partir dessas suspensões”, Patente Portuguesa N° N°. 102852 de 11/10/2002.

Revistas do Science Citation Index (SCI)

Oliveira, M.I.L.L., **Olhero, S. M.** Rocha J. and Ferreira, J.M.F., “Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media”, *J. of Colloid and Interface Science*, 261, 456-463, 2003.

Olhero, S.M., Novak, S., Krnel, K., Kosmac, T. & Ferreira, J.M.F., “Thermo-chemical Surface Treatment of AlN Powder Towards Aqueous Processing of AlN Ceramics”, *Journal of Materials Research*, 19[3], 746-751, 2004.

Olhero, S.M. and Ferreira, J.M.F., Rheological Characterisation of water-based AlN slurries for the tape casting process”, *Journal of Materials Processing Technology*, 69 [2] 206-213, 2005.

Olhero, S. M., Miranzo, P., Ferreira, J.M.F., “Influence of the de-waxing atmosphere on the properties of AlN ceramics processed from aqueous media”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 26[13], 2475-2483, 2006.

Olhero, S.M., Miranzo, P., Ferreira J.M.F., “Characterization of AlN ceramics processed by aqueous slip casting”, *Journal of Materials Research*, 21 [10], 2460-2469, 2006.

Olhero, S.M., Eirarsurd, M-A., Tor G., Ferreira, J.M.F., “Thermodynamic studies of the AlN sintering powders treated with phosphate species”, submetido a *Journal of the American Ceramic Society*.

Comunicações convidadas em palestras

José M. F. Ferreira, **Susana M. H. Olhero** and Marta I.L.L. Oliveira, “Definitive Replacement of Organic Solvents by Water in the Colloidal Processing of Aluminium Nitride”, 106th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, USA, April 18-21, 2004 (**Invited Lecture**), published in Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites, vol. VIII, 71-84.

Comunicações em actas de encontros científicos

Oliveira M.I.L.L., **Olhero S.M.**, Ferreira J.M.F., “Suppressing hydrolysis and dispersing AlN powders in aqueous media”, Shaping II, Proceedings of the Second International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, pg.13-18, 24-26 October 2002, Gent-Belgium.

Olhero S.M. and Ferreira J.M.F. “Rheological Characterisation of water-based AlN slurries for the tape casting process”, apresentação oral, AERC 2003, 11 a 13 de Setembro, Guimarães, Portugal, 2003.

Ferreira J.M.F., Oliveira M.I.L.L. and **Olhero S.M.**, “Successful processing of aluminium nitride in aqueous media”, comunicação oral, Rheomat- 2003, 1-5 Setembro, Lausanne, Suíça.

Ferreira J.M.F., Oliveira M.I.L.L., **Olhero S.M.**, X.Xu, A.I. Lemos, “Colloidal processing of advanced ceramics and composites”, The third China international conference on high-performance ceramics, The first international workshop on layered and graded materials, CICC-3, Beijing, 2004.

Olhero S.M., Ferreira J.M.F., “Effect of the consolidation technique on the sintering ability and thermal properties of AlN processed from aqueous suspensions”, Materiais 2005, XII Portuguese Materials Society Meeting, III International Materials Symposium Universidade de Aveiro, 20-23 Março 2005.

Olhero S.M., Ferreira J.M.F., “Sintering evaluation of the thermo chemically AlN-treated powder against hydrolysis”, Ecers 2005, IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 19 - 23 June, 2005, Portorož, Slovenia, apresentação oral.

Olhero S.M., Ferreira J.M.F., “High thermal conducting substrates prepared by aqueous tape casting”, Euromat 2005, European congress on advanced materials and processes, 5-8 September 2005, Prague, Czech Republic, apresentação de poster.

Capítulo 8

Referências

8 Referências

Bale, C.W.; Chartrand P.; Degterov, S.A.; Eriksson, G.; Hack, K.; Ben Mahfoud, R.; Melançon, J.; Pelton, A.D.; Petersen, S.; “FactSage thermochemical software and databases”; Calphad, Vol. 26 [2], 189-228, 2002.

Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K.; “An Introduction to rheology”, Amsterdam, Elsevier, 1989.

Barin, I.; “Thermochemical data of pure substances part I & 2”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.

Baik, Y. and R.A.L. Drew; “Aluminium nitride: processing and applications”, *Key Eng. Mater.*, 122-124, 553-570, 1996.

Baranda, P.S.; Knudsen, A.K.; Ruh, E.; “Effect of yttria on the thermal conductivity of aluminium nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [7], 1846-1850, 1994.

Belloso, A.; Landi, E. & Tampieri A.; “Oxidation behaviour of aluminium nitride”, *J. of Materials Research*, 8 [3], 565-572, 1993.

Belkebir, A.; “Structure de phases vitreuses a base de phosphate par spectroscopie vibrationnelle, RMN et EXAFS”, Tese de doutoramento apresentada na Universidade de Liège, Belgium, 1995.

Berger, A.; “Inversion domains in aluminium nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [5], 1148-1151, 1991.

Bergstrom, L.; “Rheology of concentrated suspensions”, in *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing*, Pugh, R.J., and Bergstrum, L. (eds.), Marcel Dekker, 193, 1994.

Bergstrom, L.; “Colloidal processing of ceramics – Technology and science”, in *Ceramic Processing Science and Technology*, Hausner, H.; Messing, G.L.; Hirano, S. (eds.); Ceramic Transactions, Vol. 51, Am. Ceram. Soc., 1995.

Binner, J.; Zhang, Y.; “Surface chemistry and hydrolysis of a hydrophobic-treated aluminium nitride powder”, *Ceramics International*, 31, 469-474, 2005.

Bitterlich, B.; Heinrich, J. G.; “Aqueous tape casting of silicon nitride”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22 [3], 2427-2434, 2002.

Boey, F.; Tok, A. I. Y.; Lam Y. C. and Chew, S. Y.; “On the effects of secondary phase on thermal conductivity of AlN ceramic substrate using a microstructural modelling approach”, *Mat. Sci. and Engineering. A* 335 (1-2), 281-289, 2002.

Boey, F.; Cao, L.; Khor, K.A. & Tok, A.; “Phase reaction and sintering behaviour of a Al₂O₃-20wt.%AlN-5wt.% Y₂O₃ system”, *Acta Materialia*, 49, 3117-3127, 2001.

Boch, P.; Glandus, J.C.; Jarrige, J.; Lecompte, J.P. & Mexmain, J.; “Sintering, Oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride”, *Ceramics International*, 8 [1], 34-40, 1982.

Buhr, H.; Muller, G. and Wiggers, H.; “Phase composition, oxygen content and thermal conductivity of AlN(Y₂O₃) ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [4], 718-723, 1991.

Buhr, H. and Mueller, G.; “Microstructure and thermal conductivity of AlN (Y₂O₃) ceramics sintered in different atmospheres”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 12, 271-277, 1993.

Camerucci, M.A.; Cavalieri, A.L. and Moreno, R.; “Slip casting of cordierite and cordierite-mullite materials”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 2149-2157, 1998.

Chartier, T.; Streicher E.; Boch P.; “Preparation and characterization of tape cast aluminum nitride substrates”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 9, 231-242, 1992.

Collange, A.; Grosseau, P.; Guilhot, B.; Disson, J.P. & Joubert, P.; “Thermal conductivity of compacted AlN samples”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17, 1897-1900, 1997.

Derjaguin, B.V.; Landau L.D.; “Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes”, *Acta Phys.-Chim.*, 633-662, 1941.

Doreau, F.; Tari, G.; Pagnoux, C.; Chartier, T.; Ferreira, J.M.F.; “Processing of aqueous tape casting of alumina with acrylic emulsion binders”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 311-321, 1998.

Egashira, M.; Shimizu, Y.; Takatsuki, S.; “Chemical surface treatments of aluminium nitride powder suppressing its reactivity with water”, *J. of Mater. Science Letters*, 10, 994-996, 1991.

Egashira, M.; Shimizu Y.; Takao, Y.; Yamaguchi, R.; Ishikawa, Y.; “Effect of carboxylic acid adsorption on the hydrolysis and sintered properties of aluminium nitride powder”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [7], 1793-1798, 1994.

Enloe, J.H.; Rice, R.W.; Law, J.W.; Kumar, R.; Lee, S.Y.; “Microstructural effects on the thermal conductivity of polycrystalline aluminium nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [9], 2214-2219, 1991.

Frauson, P.; “Aluminum nitride plant to be built by Dow Chemical”, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 72 [10], 26-27, 1993.

Fukumoto, S.; Hookabe, T. and Tsubakino, H.; “Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions”, *J. of Mater. Science*, 35, 2743-2748, 2000.

Ferreira, J.M.F.; “A interface carboneto de silício - solução aquosa e o enchimento por barbotina”, Tese de doutoramento apresentada na Universidade de Aveiro, 1992.

Ferreira, J.M.F.; Diz, H.M.M.; “Effect of the amount of defloculant and powder size distribution on the green properties of silicon carbide bodies obtained by slip casting”, *J. of Hard Materials*, 3 (1), 17-27, 1992.

Ferreira, J.M.F.; “Role of the clogging effect in the slip casting”, *J. Europ. Ceram. Soc.*; 18, 1161-1169, 1998.

Ferreira, J.M.F. & Diz, H.M.M.; “Effect of driving force on pressure slip casting of silicon carbide bodies”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 18, 1171-1175, 1998.

Ferreira, J.M.F.; Diz, H.M.M.; “Effect of solid loading on slip casting performance of silicon carbide slurries”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8], 1993-2000, 1999.

German, R.M.; “Fundamentals of sintering”, in *Engineering Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, vol.4, 260-269, 1991.

German, R.M.; “Liquid phase sintering”, in *Engineering Materials Handbook, Sintering theory and practice*, vol.6, 225-271, 1996.

Gorzawski, G.; Sternitzke, M.; Muller, W.F.; Berger, A. & Muller, G.; “Oxygen enrichment at inversion domain boundaries in aluminium nitride- influence on thermal conductivity”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 15, 95-99, 1995.

Groat, E.A. and Mroz, T.J.; “Aqueous slip casting of stabilized AlN powders”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 [11], 75-78, 1994.

Gross, G.M.; Seifert, H.J.; Aldinger, F.; “Thermodynamic assessment and experimental check of fluoride sintering aids for AlN”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 871-877, 1998.

Greil, P.; Kulig, M.; Hotza, D.; Lange, H. and Tischtau, R.; “Aluminium nitride ceramics with high thermal conductivity from gas-phase synthesised powders”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 13 [3], 229-237, 1994.

Hagen, E.; “AlN and AlN/SiC Ceramic sidelining materials in aluminium electrolysis cells”, PhD thesis, NTNU, Trondheim, Norway, 2000.

Hagen, E.; Yu, Y.; Grande, T.; Høier, R. and Einarsrud M.-A.; “Sintering of AlN using CaO-Al₂O₃ as a sintering additive: chemistry and microstructural development”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [12] 2971-2976, 2002.

Higashitani, K.; Kongo, M.; Hatade, S.; “Effect of particle size on coagulation rate of ultrafine colloidal particles”, *J. Coll. Interf. Sci.*, 142, 204-213, 1991.

Hyoun-Ee, K. & Moorhead, A.J.; “Oxidation behaviour and flexural strength of aluminium nitride exposed to air at elevated temperatures”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [4], 1037-1041, 1994.

Hotza, D.; Greil, P; “Review: aqueous tape casting of ceramic powders”, *Mater. Sci. and Engineering*, A202, 206-217, 1995.

Hundere, A.M.; “Sintering of aluminium nitride (AlN) ceramics”, tese de doutoramento, Instituto de Química Inorgânica, NTNU, Universidade de Trondheim, 1995.

Hundere, A.M. & Einarsrud M.-A.; “Effects of reduction of the Al-Y-O containing secondary phases during sintering of AlN with YF₃ additions”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 16, 899-906, 1996.

Hundere, A.M. & Einarsrud, M.-A.; “Microstructural development in AlN (YF₃) ceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17, 873-878, 1997.

Hunter, R.J.; “Foundation of Colloid Science”, Oxford University Press, New York, 1995.

Ichinose, N.; “Effect of carbon-reducing atmosphere on the properties of aluminium nitride (AlN)”, *Mater. Chemistry and Physics*, 42, 176-180, 1995.

Ishizaki, K.; Watari K.; “Oxygen behavior of normal and HIP sintered AlN”, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 50 [10], 1009-1012, 1989.

Iwase, N.; Ueno, F.; Yasumoto, T.; Asai, H. and Anzai, K.; “AlN substrates and packages”, *Advancing Microelectronics*, 1-2, 24-25, 1994.

Jackson, T.B.; Virkar, A.V.; More, K.L.; Dinwiddie, R.B. & Cutler, R.A., “High-thermal-conductivity aluminium nitride ceramics: the effect of thermodynamic, kinetic and microstructural factors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [6], 1421-1435, 1997.

- Jarrige, J.**; Bouzouita, K.; Doradoux, C. & Billy M.; “A new method for fabrication of dense aluminium nitride bodies at temperatures as low as 1600°C”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 12, 279-285, 1993.
- JCPDS** “Powder Diffraction File” – Inorganic Phases, International Center of Diffraction Data, PA-EUA, 1991.
- Jeffery**, Basset, Mendham and Denney, in “Vogel – Análise química quantitativa” (Ganabara Koogan, Ed.), Rio de Janeiro, p. 565, 1992.
- Lange, F.F.**; “Powder Processing and technology for increased reliability”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 3-15, 1989.
- Lavrenko, V.A.** & Alexeev, A.F.; “Oxidation of sintered aluminium nitride”, *Ceramics International*, 9 [3], 80-82, 1983.
- Lee, S.-M.** and Kang S.-J. L.; “Theoretical analysis of liquid-phase sintering: pore filling theory”, *Acta Materialia*, 46 [9], 3191-3202, 1998.
- Lewis, A.J.**; “Colloidal Processing of Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10], 2341-2359, 2000.
- Liu, Y.**; Zhou, H.; Qiao, L.; & Wu, Y.; “Low-temperature sintering of aluminium nitride with YF₃-CaF₂ binary additive”, *J. of Mater. Science Letters*, 18, 703-704, 1999.
- Medraj, M.**; Baik, Y.; Thompson, W.T.; Drew, R.A.L.; “Understanding AlN sintering through computational thermodynamics combined with experimental investigation”, *J. Mater. Process. Technology*, 161, 415-422, 2005.
- Mroz, T.J.**, “Minerals Review-Aluminium Nitride”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*; 73 [6], 77-79, 1994.
- Mistler, R.E.**; “Tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*; 69 [6], 1022-1026, 1990.
- Mistler, R.E.**; “Tape casting: past, present, potential”; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 77 [10], 82-86, 1998.
- Moballegh, L.**; Morshedian, J.; Esfandeh, M.; “Copper Injection moulding using thermoplastic binder based on paraffin wax”, *Materials Letters*, 59, 2832-2837, 2005.

Molisani, A.L.; “Sinterização de AlN com compostos contendo cálcio”, tese de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004.

Molisani, A.L.; Yoshimura, H.N.; Goldenstein, H.; Watari, K.; “Effects of CaCO₃ content on the densification of aluminum nitride”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 26, 3431-3440, 2006.

Morais, J.L.; Castro, A.G.; Diogo, A.C.; “Noções Básicas de Reologia”, em Reologia e Aplicações Industriais, Castro, A.G.; Diogo, A.C.; Covas, J.A. (edt.), Instituto Piaget, Lisboa, Cap.1, 2001.

Mortensen, A.; “Kinetics of densification by solution-reprecipitation”, *Acta Materialia*, 45 [2], 749-758, 1997.

^a**Moreno, R.;** “The role of slip additives in tape-casting technology: Part I – solvents and dispersants”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71[11], 1647-1657, 1992.

^b**Moreno, R.;** “The role of slip additives in tape-casting technology: Part II – binders and plasticizers”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71[10], 1521-1531, 1992.

Nakamatsu, T.; Pomar, F.; Ishizaki, K.; “The effect of carbon coating of AlN powder on sintering behavior and thermal conductivity”, *J. of Mater. Science*, 34, 1553-1556, 1999.

Nakano, H.; Watari, K. & Urabe K.; “Grain boundary phase in AlN ceramics fired under reducing N₂ atmosphere with carbon”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 23, 1761-1768, 2003.

Novich, B.E.; Sundback, C.A. & Adams, R.W.; “QuicksetTM injection moulding of high performance ceramics”, in *Ceramic Transactions*, Forming Science and Technology for Ceramics, Cima M.J. (ed.), American Ceramic Society, Westerville, Ohio, vol. 26, pg.157, 1992.

Nyberg, B.; Carlstrom, E.; Carlsson, R.; “Granulation of ceramic powders for pressing by spray-freezing and freeze-drying”, *Euro-ceramics II*, Vol. 1 - Basic Science and Processing of Ceramics, ed. By G. Ziegler and H. Hausner, Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 447-451, 1993.

Nyberg, B.; Carlstrom, E.; Carlsson, R.; “Freeze granulation of liquid phase sintered silicon nitride”, *Ceramic Transactions*, Vol. 42, Silicon Based Structural Ceramics, ed. by B.W. Sheldon and S.C. Danforth, American Ceramic Society, pp. 107-113, 1994.

Nyquist, R.A.; Ronald O. Kagel; “Infrared spectra of Inorganic compounds, 3800-45 cm⁻¹”, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and organic salts*, Vol.4, Academic Press, San Diego-EUA, 1997.

Oliveira, M.; Olhero, S.M.; Rocha, J. and Ferreira J.M.F.; “Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media”, *J. of Coll. Interf. Science*, 261, 456-463, 2003.

Olhero, S.M.; Tari, G.; Coimbra, M.A.; & Ferreira, J.M.F.; “Synergy of Polysaccharide Mixtures in Gelcasting of Alumina”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 20, 423-429, 2000.

Olhero, S.M.; “Utilização de polissacarídeos gelificantes no controlo reológico de suspensões cerâmicas e na conformação de corpos por gel casting”, tese de mestrado apresentada na Universidade de Aveiro, 2001.

Olhero, S.M. and Ferreira J.M.F.; “Particle segregation phenomena occurring during the slip casting process”, *Ceramics International*, 28, 377-386, 2002.

^a**Olhero, S.M.;** Novak, S.; Krnel, K.; Kosmac, T. & Ferreira, J.M.F.; “Thermo-chemical Surface Treatment of AlN Powder Towards Aqueous Processing of AlN Ceramics”, *J. of Mater. Research*, 19[3], 746-751, 2004.

^b**Olhero, S.M.** and Ferreira J.M.F.; “Influence of Particle Size Distribution on Rheology and Particle Packing of Silica-based Suspensions”, *Powder Technology*, 139, 69-75, 2004.

Omatete, O.O.; Janney, M.A.; & Strehlow, R.A.; “Gelcasting – a new ceramic forming process”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 1641-1649, 1991.

Osborne, E.W. & Norton M.G.; “Oxidation of aluminium nitride”, *J. of Mater. Science*, 33, 3859-3865, 1998.

Ponthieu, E.; Grange, P.; Delmon, B.; Lonnoy, L.; Leclercq, R.; Bechara, R.; Grimblot, J.; “Proposal of a composition model for commercial AlN powders”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 8 [4], 233-241, 1991.

Prohaska, G.W. and Miller, G.R.; “Aluminium nitride: a review of the knowledge base for physical property development”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 167, 215-227, 1990.

^a**Qiao, L.;** Zhou, H. & Fu, R.; “Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF₂ and YF₃”, *Ceramics International*, 29, 893-896, 2003.

^b**Qiao, L.;** Heping, Z.; Xue, H. & Wang, S.; “Effect of Y₂O₃ on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 23, 61-67, 2003.

Khan, A.A. & Labbe, J.C.; “Aluminium Nitride-Molybdenum Ceramic Matrix Composites. Influence of Molybdenum addition on electrical, mechanical and thermal properties”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17 [15-16], 1885-1890, 1997.

Kingery, W.D.; “Densification during sintering in the presence of a liquid phase. 1. Theory”, *J. Appl. Physics*, 30 [3], 301-306, 1959.

Klemens, P.G.; “Thermal conductivity of inhomogeneous media”, *High Temperatures-High pressures*, 23, 241-248, 1991.

Koh, Y.-H.; Choi, J.-J. and Kim, H.-E.; “Strengthening and prevention of oxidation of aluminum nitride by formation of a silica layer on the surface”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [2], 306-310, 2000.

Knudsen, A.K.; “Aluminium nitride”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 74 [6], 97-98, 1995.

Komeya, K.; Inoue, H.; “Sintering of aluminium nitride: particle size dependence of sintering kinetics”, *J. of Mat. Science*, 4, 1045-1050, 1969.

Kurokawa, Y.; Utsumi, K.; Takamizawa, H.; “Development and microestructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71 [7], 588-594, 1988.

Kosmak, T.; Novak, S.; Krnel, K.; in Proceedings of the 6th International Symposium on Ceramic Materials and components for engines, October 19-23, Arita, Japan, 1997.

Kosmac, T., Krnel, K. and Kos, K.; “Process for the protection of AlN powder against hydrolysis”, Patente Internacional N. WO 99/12850, 18.03.1999.

Kohn, J.A.; Cotter, P.G. and Cotter, R.A.; “Synthesis of aluminium nitride monocrystals”, *Am. Mineral.*, 41 [3-4], 355-358, 1956.

Kristofferson, A.; Carlstrom, E.; “Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17, 289-297, 1997.

^a**Kristoffersson, A.**; Lapasin, R. and Galassi C.; “Study of interactions between polyelectrolyte dispersants, alumina and latex binders by rheological characterization”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 2133-2140, 1998.

^b**Kristoffersson, A.**; Roncari, E. and Galassi, C.; “Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 2123-2131, 1998.

Krnel, K. and Kosmac, T.; “Reactivity of aluminum nitride powder in dilute inorganic acids”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [6], 1375-1378, 2000.

Krnel K.; Kosmac, T.; “Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21, 2075-2079, 2001.

Kwon, O-H.; “Liquid-phase sintering”, in *Engineering Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, vol.4, 280-290, 1991.

Ran-Rong Lee; “Development of high thermal conductivity aluminium nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [9], 2242-2249, 1991.

Raether, F.; Klimera, A.; Thimm, A.; Ruska, J.; Mussler, B.; Brunner, D.; “High strength and high thermal conductivity of aluminium nitride ceramics by microstructural design”, *Multifunctional ceramics*, Materials Week, Munich, Germany, pg. 1-8, 2001.

Reetz, T.; Monch, B. and Saupe, M.; “Aluminum nitride hydrolysis”, *Cfi/Ber. DKG*, 69 [11/12], 464-465, 1992.

Ribeiro, M.J.; Ventura, J.M.; Labrincha, J.A.; “A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica”; *Cerâmica Industrial*, 6 [5], 7-13, 2001.

^a**Robinson, D.** & Dieckmann, R.; “Oxidation of aluminium nitride substrates”, *J. of Mater. Science*, 29, 1949-1957, 1994.

^b**Robinson, D.A.**; Yin, G. & Dieckmann, R.; “Oxide film formation on aluminium nitride substrates covered with thin aluminium layers”, *J. of Mater. Science*, 29, 2389-2394, 1994.

Roncari, E.; Pinasco, P.; Nagliati, M.; Sciti, D.; “Tape casting of AlN- SiC-MoSi₂ composites”; *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24, 2303-2311, 2004.

Roosen, A., “Basic requirements for tape casting of ceramic powders”, *Ceram. Transactions*, 1, 675-692, 1998.

Roth, R.S.; Negas, T. & Lawrence, P.C.; *Phase diagrams for Ceramists*, Geraldine Smith (editor), American Ceramic Society, vol. 5, pg.97, Figs.5793, 1983.

Santacruz, I.; Nieto, M.I.; Moreno, R.; Ferrandino, P.; Salomoni, A.; Stamenkovic, I.; “Aqueous Injection moulding of porcelains”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 23, 2053-2060, 2003.

Sakurai, T.; Yamada, O.; Miyamoto, Y.; “Combustion synthesis of fine AlN powder and its reaction control”, *Mater. Sci. and Engineering*, A 416, 40-44, 2006.

Sheppard, L.M.; “Aluminum nitride: A versatile but challenging material”, *Ceramic Bulletin*, 69 [11], 1801-1812, 1990.

Shackelford, J.F.; Alexander W. and Park J.S.; *Materials Science and Engineering Handbook*, second edition, CRC press, Boca raton, 1994.

Shan, H.B.; Zhu, Y.; Zhang, Z.T.; “Surface treatment and hydrolysis kinetics of organic films coated AlN powder”, *British Ceramic Transactions*, 98 [3], 146-150, 1999.

Slack, G.A.; “Nonmetallic crystals with high thermal conductivity”, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 321-335, 1973.

Slack, G.A.; McNelly T.F.; “Growth of high purity AlN crystals”, *J. of Crystals Growth*, 34, 263-279, 1976.

Seidel, J.; Claussen, N. & Rodel, J.; “Reliability of Alumina. 2: Effect of processing”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17, 727-733, 1997.

Sen Mei, “Processamento coloidal de substratos vitro-cerâmicos à base de cordierite”, tese de doutoramento apresentada na Universidade de Aveiro, 2001.

Seiranian, K.B.; Fedorov P.P.; Garashina, L.S.; Molev, G.V.; Karelin, V.V. and Sobolev, B.P.; “Phase diagram of the system $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ”, *Journal of Crystal Growth*, 26, 61-64, 1974.

Shimizu, Y.; Kawanabe, K.; Taky, Y.; Takao, Y. and Egashira, M.; “AlN ceramics prepared by aqueous colloidal processing”, in *Ceramic Processing Science and Technology*, *Ceramic Transactions*, Edited by H. Hausner, G. L. Messing and S. Hirano, (American Ceramic Society, Westerville, OH, vol.51, 403-407, 1995.

Shimizu, Y.; Hatano, J.; Hyodo, T. and Egashira, M.; “Ion-exchange loading of yttrium acetate as a sintering aid on aluminum nitride powder via aqueous processing”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [11], 2793-2797, 2000.

^a**Streicher, E.;** Chartier, T.; Boch, P.; “Influence of organic components on properties of tape-cast aluminum nitride substrates”, *Ceramics International*, 16, 247-252, 1990.

^b**Streicher, E.;** Chartier, T.; Boch, P.; Denanot, M. F. & Rabier, J.; “Densification and thermal conductivity of low-sintering-temperature AlN materials”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 6, 23-29, 1990.

Streetman, B.G.; “Solid state electronic devices”, 3.ed, New Jersey, Cap.9, Integrated Circuits, pg. 331-334, 1990.

Sonntag, R.E.; Borgnakke, C.; Wylen, G.J.V.; Fundamentals of Thermodynamics, John Wiley & Sons (editor), New York, 2003.

Tari, G.; Ferreira, J.M.F.; Lyckfeldt, O.; “Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 249-253, 1998.

Tangen, I.-L.; “Preparation and characterisation of aluminium nitride-based ceramic composites”, tese de doutoramento, NTNU, Trondheim, 2003.

Terao, R.; Tatami, J.; Meguro, T. & Komeya, K.; “Fracture behaviour of AlN ceramics with rare earth oxides”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22, 1051-1059, 2002.

Thomas, B.T. & Nicholson P.S.; “Effect of additives on the pressureless sintering of aluminium nitride between 1500° and 1800°C”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [8], 1488-1491, 1989.

Tok, A.I.Y.; Boey, K.A.; Khor, K.A.; “Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application”, *J. Mater. Proc. Technol.*, 89-90, 508-512, 1999.

Tong, Ho-Ming; “Microelectronics packaging: present and future”, invited review, *Materials Chemistry and Physics*, 40, 147-161, 1995.

Trunec, M.; Cihlar, J.; “Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22, 2231-2241, 2002.

Uenishi, M.; Hashizume, Y. and Yokote, T.; “Aluminum nitride powder having improved water resistance”, Unites States Patent N. 4.923.689, 08.05.1990.

VanDamme, N.S.; Richard, S.M.; Winzer S.R.; “Liquid-phase sintering of aluminum nitride by Europium oxide additives”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72[8], 1409-1414, 1989.

Velamakanni, B.V.; Lange, F.F.; “Effect of interparticle potentials and sedimentation on particle packing density of bimodal particle distribution during pressure filtration”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [1], 166-172, 1991.

Verwey E.J.W.; Overbeek J.T.G.; “Theory of the stability of lyophobic colloids”, Elsevier, Amsterdam, 1948.

Virkar, A.V.; Barret, J. T. & Cutler, R.A.; “Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminium nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [11], 2031-2042, 1989.

Wang, M.C.; Yang, C.C. & Wu, N.C.; “Grain growth and electric properties of liquid phase sintered AlN”, *Mater. Sci. and Engineering* A343, 97-106, 2003.

Watari, K.; Hae, J. H.; Toriyama, M. & Kanzaki S.; “Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics”, *J. of Mater. Research*, 14 [4], 1409-1417, 1999.

Wei, P.; Qing, Y.; Juan, C.; “Mechanism of carbothermal synthesis of aluminium nitride”, *Thermochemica Acta*, 325, 89-93, 1999.

Wenjae, J.T. & Tsai, C.J.; “Microporous layer structure in oxidized aluminium nitride polycrystals”, *J. of Mater. Process. Technology*, 146, 289-293, 2004.

Wildhack, S.; Rixecker, G. and Aldinger, F.; “Processing of aqueous aluminum nitride suspensions with high solid loading”, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 88 [9], 2391-2395, 2005.

Witek, S.R.; Miller, G.A., Harmer, M.P.; “Effects of CaO on the strenght and toughness of AlN”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [3] 469-473, 1989.

^a**Xiao Jun-Luo;** Zhang Bao-Lin; Bao-Lin Zhang; Li Wen-Lan; Zhuang Lan-Rui; “Characteristic and dispersion of a treated AlN powder in aqueous solvent”, *Mater. Sci. and Engineering*, A368, 126-130, 2004.

^b**Xiao Jun-Luo;** Zhang Bao-Lin; Li Wen-Lan; Zhuang Lan-Rui; “Preparation of aluminium nitride green sheets by aqueous tape casting”, *Ceramics International*, 30, 2099-2103, 2004.

Xu, X.; Zhuang, H.; Li, W.; Xu, S.; Zhang, B.; Fu, X.; “Improving thermal conductivity of Sm₂O₃-doped AlN ceramics by changing sintering conditions”, *Mater. Sci. and Engineering* A342, 104-108, 2003.

Yang, J.; Oliveira, F.J.; Silva, R.F. & Ferreira, J.M.F.; “Pressureless sinterability of slip cast silicon nitride bodies prepared from coprecipitation-coated powders”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19, 433-439, 1999.

Yan, M.F.; “Solid state sintering”, in Engineering Materials Handbook, Ceramics and Glasses, vol. 4, 270-284, 1991.

Yan, H.W.; Cannon, R. & Shanefield, D.J.; “Evolution of carbon during binder burnout and sintering of tape-cast aluminium nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [1], 166-72, 1993.

Yuping Z.; Dongliang, J.; Greil, P.; “Tape casting of aqueous Al₂O₃ slurries”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 20, 1691-1697, 2000.

Yu, Y.-D.; Hundere, A. M.; Hoier, R.; Dunin-Borkowski, E. & Einarsrud, M.-A.; “Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of AlN (Y_2O_3) ceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22, 247-252, 2002.

Zhang, Y., “Effect of surfactant on depressing the hydrolysis process for aluminum nitride powder”, *Mater. Research Bulletin*, 37, 2393-2400, 2002.